



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-532784  
(P2003-532784A)

(43) 公表日 平成15年11月5日 (2003.11.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 C 0 4 8
C 0 7 D 303/04		C 0 7 D 303/04	4 H 1 0 4
303/22		303/22	
303/24		303/24	
303/34		303/34	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-582471 (P2001-582471)	(71) 出願人	ソリュティア・インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成13年5月8日 (2001.5.8)		アメリカ合衆国、ミズーリ・63166、セン
(85) 翻訳文提出日	平成14年11月8日 (2002.11.8)		ト・ルイス、メリービル・センター・ドラ
(86) 国際出願番号	P C T / U S 0 1 / 1 4 7 3 3		イブ・575、メイル・コード・3・エス、
(87) 国際公開番号	W O 0 1 / 0 8 5 8 8 1 Equivalent to		ビー・オー・ボックス・66760
(87) 国際公開日	平成13年11月15日 (2001.11.15)	(72) 発明者	ジエイソン、マーク・イー
(31) 優先権主張番号	6 0 / 2 0 2 , 9 5 4 Prior Art Literature 2		アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
(32) 優先日	平成12年5月9日 (2000.5.9)		01106、ロングメドウ、ピスカント・ロー
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外4名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 エポキシド酸捕捉剤を含有する機能性流体組成物

## (57) 【要約】

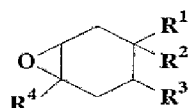
本発明のエポキシドから選択される少なくとも1つの酸捕捉剤を配合することにより使用中低レベルのカルボン酸しか生成しないリン酸エステルを主成分とする機能性流体組成物。前記したリン酸エステルを主成分とする機能性流体組成物は作動液として特に有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) リン酸エステルからなる基材及び (b) 少なくとも1つの酸捕捉剤を含む使用中低レベルのカルボン酸の生成レベルが低い機能性流体組成物であって、前記酸捕捉剤が

(i) 式：

【化1】

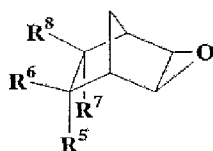


(I)

を有するエポキシド、

(ii) 式：

【化2】



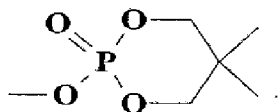
(II)

を有するエポキシド、及び

(iii) その混合物

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{12}$  から選択され、ただし  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R^4$  は H 及び  $-CH_3$  から選択され； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{12}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり；R は H、直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

【化3】



及び $-Si-(OR^{11})_3$ から選択され； $R^{12}$ は直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基及び $C_{7-12}$ アリールアルキル基から選択され； $n$ は1～4の整数であり； $R^9$ は $C_{2-6}$ アルキレン基であり； $R^{10}$ は $C_{1-12}$ アルキル基であり； $R^{11}$ は $C_{1-8}$ アルキル基であり； $R^{12}$ は $C_{1-12}$ アルキル基である)

から選択される前記組成物。

【請求項2】 酸捕捉剤が式(I)を有するエポキシドである請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項3】  $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の1個が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項4】  $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の1個が $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第3項に記載の組成物。

【請求項5】  $R$ が直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{7-12}$ アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 及び $-O-R^9-O-R^{10}$ から選択される請求の範囲第4項に記載の組成物。

【請求項6】  $n$ が1である請求の範囲第5項に記載の組成物。

【請求項7】  $R^1$ 及び $R^2$ が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項8】  $R^1$ 及び $R^2$ が $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第7項に記載の組成物。

【請求項9】  $R$ が直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{7-12}$ アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 及び $-O-R^9-O-R^{10}$ から選択される請求の範囲第8項に記載の組成物。

【請求項10】  $n$ が1である請求の範囲第9項に記載の組成物。

【請求項11】  $R^1$ 及び $R^3$ が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n$

—Rである請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項12】  $R^1$  及び  $R^3$  が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項13】  $n$  が1である請求の範囲第12項に記載の組成物。

【請求項14】  $R^4$  がHである請求の範囲第12項に記載の組成物。

【請求項15】 酸捕捉剤が式(I I)を有するエポキシドである請求の範囲第1項に記載の組成物。

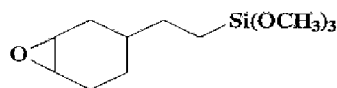
【請求項16】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の1個が  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第15項に記載の組成物。

【請求項17】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の1個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第16項に記載の組成物。

【請求項18】  $n$  が1である請求の範囲第17項に記載の組成物。

【請求項19】 酸捕捉剤が

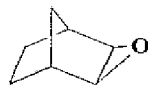
【化4】



である請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項20】 酸捕捉剤が

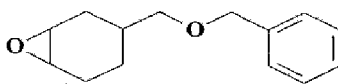
【化5】



である請求の範囲第15項に記載の組成物。

【請求項21】 酸捕捉剤が

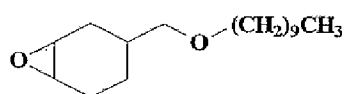
【化6】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項 22】 酸捕捉剤が

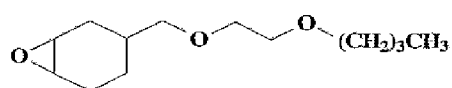
【化 7】



である請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

【請求項 23】 酸捕捉剤が

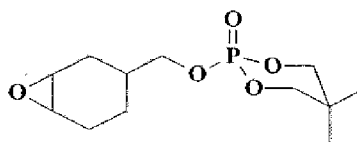
【化 8】



である請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

【請求項 24】 酸捕捉剤が

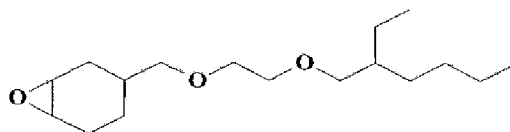
【化 9】



である請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

【請求項 25】 酸捕捉剤が

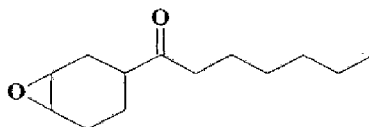
【化 10】



である請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

【請求項 26】 酸捕捉剤が

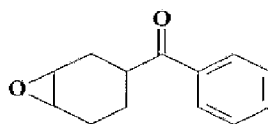
【化 11】



である請求の範囲第 3 項に記載の組成物。

【請求項 27】 酸捕捉剤が

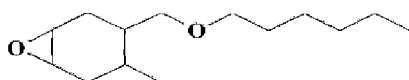
【化 12】



である請求の範囲第 3 項に記載の組成物。

【請求項 28】 酸捕捉剤が

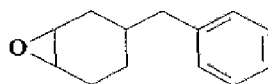
【化 13】



である請求の範囲第 13 項に記載の組成物。

【請求項 29】 酸捕捉剤が

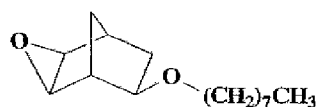
【化 14】



である請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

【請求項 30】 酸捕捉剤が

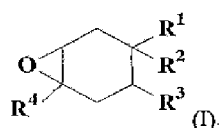
【化 15】



である請求の範囲第18項に記載の組成物。

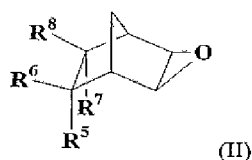
【請求項31】 (a) リン酸エステルからなる基材及び(b)少なくとも1つの酸捕捉剤を含む機能性液体の使用中的カルボン酸の生成を低減させる方法であって、前記機能性液体中に式：

【化16】



を有するエポキシド、式：

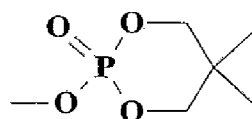
【化17】



を有するエポキシド、及びその混合物

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{12}$  から選択され、ただし  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R^4$  は H 及び  $-CH_3$  から選択され； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{12}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R$  は H、直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

【化18】





及び $-Si-(OR^{11})_3$ から選択され； $R^{12}$ は直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基または $C_{7-12}$ アリールアルキル基であり； $n$ は1～4の整数であり； $R^9$ は $C_{2-6}$ アルキレン基であり； $R^{10}$ は $C_{1-12}$ アルキル基であり； $R^{11}$ は $C_{1-8}$ アルキル基であり； $R^{12}$ は $C_{1-12}$ アルキル基である)

から選択される少なくとも1つの酸捕捉剤を混合することを含む前記方法。

【請求項32】 酸捕捉剤が式(I)を有するエポキシドである請求の範囲第31項に記載の方法。

【請求項33】  $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の1個が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第32項に記載の方法。

【請求項34】  $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の1個が $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第33項に記載の方法。

【請求項35】  $R$ が直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{7-12}$ アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 及び $-O-R^9-O-R^{10}$ から選択される請求の範囲第34項に記載の方法。

【請求項36】  $n$ が1である請求の範囲第35項に記載の方法。

【請求項37】  $R^1$ 及び $R^2$ が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第32項に記載の方法。

【請求項38】  $R^1$ 及び $R^2$ が $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第37項に記載の方法。

【請求項39】  $R$ が直鎖または分枝鎖 $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{7-12}$ アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 及び $-O-R^9-O-R^{10}$ から選択される請求の範囲第38項に記載の方法。

【請求項40】  $n$ が1である請求の範囲第39項に記載の方法。

【請求項41】  $R^1$ 及び $R^3$ が $-C(O)-R^{12}$ または $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第32項に記載の方法。

【請求項42】  $R^1$ 及び $R^3$ が $-(CH_2)_n-R$ である請求の範囲第41項に記載の方法。

【請求項43】  $n$ が1である請求の範囲第42項に記載の方法。

【請求項44】  $R^4$  がHである請求の範囲第32項に記載の方法。

【請求項45】 酸捕捉剤が式(I I)を有するエポキシドである請求の範囲第31項に記載の方法。

【請求項46】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の1個が  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第45項に記載の方法。

【請求項47】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の1個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第46項に記載の方法。

【請求項48】  $n$  が1である請求の範囲第47項に記載の方法。

【請求項49】 酸捕捉剤が

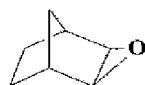
【化19】



である請求の範囲第31項に記載の方法。

【請求項50】 酸捕捉剤が

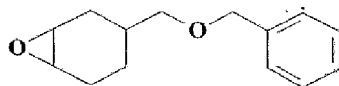
【化20】



である請求の範囲第45項に記載の方法。

【請求項51】 酸捕捉剤が

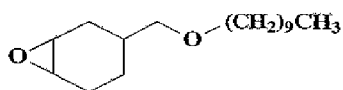
【化21】



である請求の範囲第36項に記載の方法。

【請求項52】 酸捕捉剤が

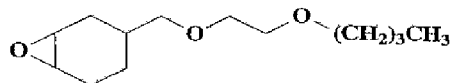
【化22】



である請求の範囲第 36 項に記載の方法。

【請求項 53】 酸捕捉剤が

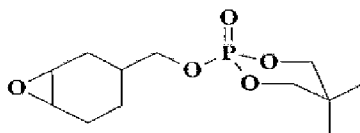
【化 23】



である請求の範囲第 36 項に記載の方法。

【請求項 54】 酸捕捉剤が

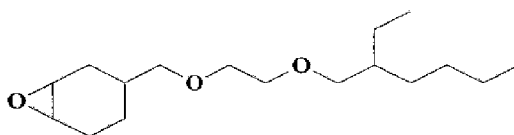
【化 24】



である請求の範囲第 31 項に記載の方法。

【請求項 55】 酸捕捉剤が

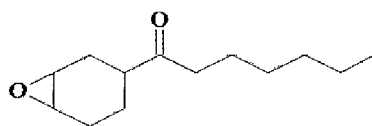
【化 25】



である請求の範囲第 36 項に記載の方法。

【請求項 56】 酸捕捉剤が

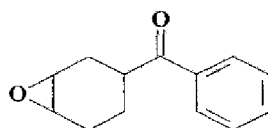
【化 26】



である請求の範囲第 33 項に記載の方法。

【請求項 57】 酸捕捉剤が

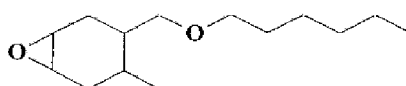
【化 27】



である請求の範囲第 33 項に記載の方法。

【請求項 58】 酸捕捉剤が

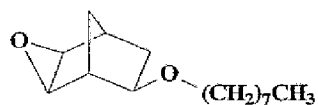
【化 28】



である請求の範囲第 43 項に記載の方法。

【請求項 59】 酸捕捉剤が

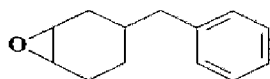
【化 29】



である請求の範囲第 36 項に記載の方法。

【請求項 60】 酸捕捉剤が

【化 30】

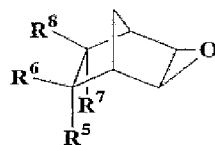


である請求の範囲第48項に記載の方法。

【請求項61】 3-ベンゾキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-デシルオキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(2-n-ブトキシエトキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(5,5-ジメチル-2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホリナノキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(2-エチルヘキソキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)-1-ヘキサノン、1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)-1-フェノン、4-メチル-3-ヘキソキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(フェニルメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン及び6-n-オクチルオキシメチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]オクタンからなる群から選択される酸捕捉剤。

【請求項62】 式：

【化31】



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は独立して H、 $-(CH_2)_nR$  及び  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の少なくとも 1 個は  $-(CH_2)_nR$  または  $-C(O)-R^{1,2}$  であり； $R^{1,2}$  は直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基及び  $C_{7-12}$  アリールアルキル基から選択される) で表される酸捕捉剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の背景)

本発明は、酸捕捉剤として有用なエポキシドを含有する改善された機能性流体組成物に関する。本発明は更に、本発明のエポキシド酸捕捉剤を含有するリン酸エステルを主成分とする機能性液体、特にリン酸エステルを主成分とする作動液に関する。

## 【0002】

従来、機能性液体は電子冷却剤、拡散ポンプ作動液、潤滑剤、制動液、グリースの基材、伝動及び作動液、伝熱流体、ヒートポンプ作動液、冷凍装置流体、エアコンディショニングシステムの濾過材として使用されてきた。各種機構及び航空機制御システムを作動させるための航空機の油圧システムにおいて使用するための作動液は厳しい機能性及び使用要件に合致しなければならない。航空機作動液の最も重要な条件は、高温下での酸化分解及び加水分解に対して安定であることである。

## 【0003】

米国特許第3,723,320号明細書、同第3,941,708号明細書及び同第5,464,551号明細書はリン酸エステルを主成分とする機能性液体中に使用するためのエポキシド酸捕捉剤を開示しており、3,4-エポキシシクロアルキルカルボキシレートが好ましいエポキシドであると教示している。現在市販されているリン酸エステルを主成分とする機能性流体組成物には、通常、前記3,4-エポキシシクロアルキルカルボキシレートが使用されており、前記機能性液体は使用中にカルボン酸を形成しやすい。リン酸エステルを主成分とする機能性液体は使用中にカルボン酸レベルが上昇し、機能性液体の使用寿命が低下する。’320特許は一般式で示される多数のエポキシシクロヘキシル化合物の1つとして $-CH_2OR$ 及び $-C(O)R$ 置換エポキシシクロヘキシル化合物を開示しており、’708特許は一般式で示される多数のエポキシシクロアルキル化合物の1つとして $-CH_2OR$ 置換エポキシシクロアルキルを開示しているが、いずれの特許にもカルボン酸形成の問題もこの問題の解決法も示唆されてい

い。

#### 【0004】

機能性液体の使用でカルボン酸の生成が少ない改善されたエポキシド酸捕捉剤及び前記エポキシド酸捕捉剤を含有する改善されたリン酸エステルを主成分とする機能性液体が要望されている。現在使用されている3,4-エポキシシクロアルキルカルボキシレートと比較して許容できる消耗率を有するように改善されたエポキシド酸捕捉剤も要望されている。今回、本発明のエポキシドを含有するリン酸エステルを主成分とする機能性液体は使用中許容できる消耗率を有しながらも機能性液体の使用で生成するカルボン酸が少ないことが知見された。

#### 【0005】

(発明の要旨)

本発明の目的は、酸捕捉剤として、より具体的にはリン酸エステルを主成分とする機能性液体中に使用される酸捕捉剤として有用な新規なエポキシド化合物を提供することである。本発明の別の目的は、機能性液体を使用環境で使ったときによりカルボン酸の生成が抑えられた、向上した流体寿命を有する機能性液体を提供することである。本発明の更なる目的は、本発明の酸捕捉剤を機能性流体組成物中に配合することによりリン酸エステルを主成分とする機能性液体の流体寿命を延長させる方法を提供することである。上記した目的及び他の目的は以下に非限定的ではあるがより詳細に記載する本発明により達成される。

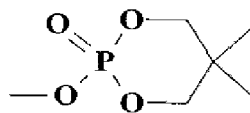
#### 【0006】

本発明によれば、使用中カルボン酸の生成が低く抑えられた機能性流体組成物を提供し、その組成物はリン酸エステルからなる基材及び本明細書に記載の式(I)を有するエポキシド、本明細書に記載の式(II)を有するエポキシドまたはその混合物(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立してH、 $-(CH_2)_n-R$ 及び $-C(O)-R^{1,2}$ から選択され、ただし $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の1個または2個は $-C(O)-R^{1,2}$ または $-(CH_2)_n-R$ であり； $R^4$ はH及び $-CH_3$ から選択され； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は独立してH、 $-(CH_2)_n-R$ 及び $-C(O)-R^{1,2}$ から選択され、ただし $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ の1個または2個は $-C(O)-R^{1,2}$ または $-(CH_2)_n-R$ であり；RはH、直鎖

または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

【0007】

【化32】



及び  $-Si-(OR^{11})_3$  から選択され； $R^{12}$  は直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基及び  $C_{7-12}$  アリールアルキル基から選択され； $n$  は 1～4 の整数であり； $R^9$  は  $C_{2-6}$  アルキレン基であり； $R^{10}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基であり； $R^{11}$  は  $C_{1-8}$  アルキル基であり； $R^{12}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基である）

から選択される少なくとも 1 つの酸捕捉剤を含む。

【0008】

更に、本発明によれば、リン酸エステルからなる基材及び少なくとも 1 つの酸捕捉剤を含む機能性液体の使用中的カルボン酸の生成を低減させる方法が提供され、その方法はリン酸エステルを主成分とする機能性液体に本発明のエポキシドから選択される少なくとも 1 つの酸捕捉剤を混合することを含む。

【0009】

(図面の簡単な説明)

図 1～7 は、後記するキネティック研究法に従う条件下で試験した本発明の代表的組成物と対照のエポキシド MCS 1562 に関するエポキシドの消耗率の経時変化のプロットである。

【0010】

図 1 は、キネティック研究法に従う MCS 1562 及び EOH のエポキシド消耗率のプロットである。

【0011】

図 2 は、キネティック研究法に従う MCS 1562、ENB 及び TMOE の



エポキシド消耗率のプロットである。

【0012】

図3は、キネティック研究法に従うMCS 1562、BOCH、DOCH及びBEOCHのエポキシド消耗率のプロットである。

【0013】

図4は、キネティック研究法に従うMCS 1562及びDODOHのエポキシド消耗率のプロットである。

【0014】

図5は、キネティック研究法に従うMCS 1562、KHOH、KPOH及びMHOCHのエポキシド消耗率のプロットである。

【0015】

図6は、キネティック研究法に従うMCS 1562及びBOBHのエポキシド消耗率のプロットである。

【0016】

図7は、キネティック研究法に従うMCS 1562及びOMOOのエポキシド消耗率のプロットである。

【0017】

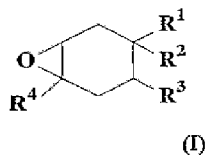
(発明の詳細説明)

本発明の第1態様は、(a)リン酸エステルからなる基材及び(b) (i)式

:

【0018】

【化33】

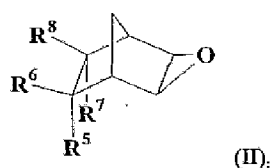


【0019】

(ii)式:

【0020】

## 【化34】



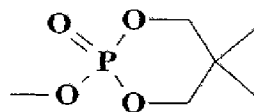
及びその混合物から選択される少なくとも1つの酸捕捉剤を含む使用中カルボン酸の生成を低減する機能性流体組成物に関する。上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は独立してH、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の1個または2個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$ 、好ましくは  $-(CH_2)_n-R$  である。1つの実施態様において、 $R^1$  及び  $R^2$  は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$ 、好ましくは  $-(CH_2)_n-R$  である。別の実施態様において、 $R^1$  及び  $R^3$  は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$ 、好ましくは  $-(CH_2)_n-R$  である。好ましい実施態様において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の1個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である。 $R^4$  はH及び  $-CH_3$  から選択され、好ましくはHである。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は独立してH、 $-(CH_2)_n-R$  及び  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の最高2個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である。好ましい実施態様において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の1個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり、より好ましくは  $-(CH_2)_n-R$  である。

## 【0021】

$R$  はH、直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  (好ましくは、 $C_{6-12}$ ) アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基 (好ましくはフェニル置換アルキル、最も好ましくはベンジル)、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

## 【0022】

## 【化35】



及び  $-Si-(OR^{11})_3$  から選択される。 $-(CH_2)_n-R$  において、 $n$  は 1~4、好ましくは 1 である。 $R^9$  は  $C_{2-6}$  (好ましくは  $C_{2-4}$ ) アルキレン基である。 $R^{10}$  は  $C_{1-12}$  (好ましくは、 $C_{1-8}$ ) アルキル基である。 $R^{11}$  は  $C_{1-8}$  (好ましくは  $C_{1-4}$ 、より好ましくは  $C_{1-2}$ ) アルキル基である。 $R^{12}$  は  $C_{1-12}$  (好ましくは、 $C_{6-12}$ ) 直鎖または分枝鎖アルキル基及び  $C_{7-12}$  アリールアルキル基 (好ましくは、フェニル置換アルキル、最も好ましくはベンジル) から選択される。

### 【0023】

本発明の好適なエポキシドの例には、トリメトキシ2-(7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプター3-イル) エチルシラン (“TMOE”)、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン (“ENB”)、3-ベンジルオキシメチル-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“BOCH”)、3-デシルオキシメチル-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“DOCH”)、3-n-ブトキシエトキシメチル-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“BECH”)、3-(5, 5-ジメチル-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキサホスホリナノキシメチル)-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“DODOH”)、3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“EOH”)、1-(7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプター3-イル)-1-ヘキサノン (“KHOH”)、1-(7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプター3-イル)-1-フェノン (“KPOH”)、4-メチル-3-ヘキシルオキシメチル-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“MHOCH”)、3-(フェニルメチル)-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン (“BOBH”)、5-n-オクチルオキシメチル-3-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 0<sup>2,4</sup>] オクタン (“OMOO”)、その混合物等が含まれるが、これらに限定されない。

## 【0024】

対照のエポキシドMCS 1562は、現在市販されている航空機作動液組成物中使用されており、米国特許第3,723,320号明細書及び同第5,464,551号明細書に記載されている酸捕捉剤の2-エチルヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである。

## 【0025】

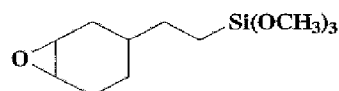
本発明のエポキシドを含有する本発明の改善されたリン酸エステルを主成分とする機能性液体は、現在公知であり、使用されているエポキシドと比較して、航空機の油圧システム中のような中で使用中許容し得る消耗率を有しながら機能性液体の使用で僅かしかカルボン酸を生成しない。

## 【0026】

本発明において有用な酸捕捉剤は、トリメトキシ2-(7-(オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)エチルシラン(“TMOE”)である。この化合物はウィスコンシン州ミルウォーキーのWest Saint Ave. 1001に所在のAldrich Companyから入手可能である。TMOEの化学構造は以下の通りである。

## 【0027】

## 【化36】



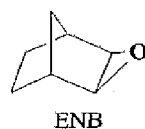
TMOE

## 【0028】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はENBである。この化合物はウィスコンシン州ミルウォーキーのWest Saint Ave. 1001に所在のAldrich Companyから入手可能である。ENBの化学構造は以下の通りである。

## 【0029】

## 【化37】

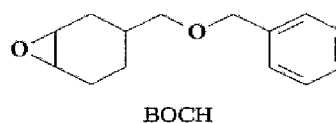


## 【0030】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はBOCHである。BOCHの化学構造は以下の通りである。

## 【0031】

## 【化38】

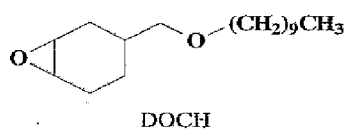


## 【0032】

本発明で使用するのに好適な酸捕捉剤はDOCHである。DOCHの化学構造は以下の通りである。

## 【0033】

## 【化39】

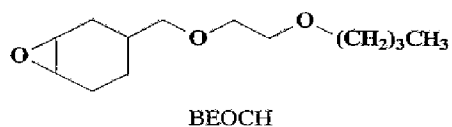


## 【0034】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はBEOCHである。BEOCHの化学構造は以下の通りである。

## 【0035】

## 【化40】

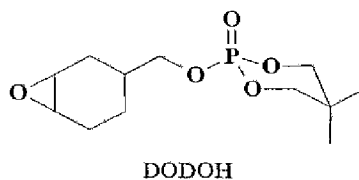


## 【0036】

本発明において酸捕捉剤として有用な別の化合物はDODOHである。DODOHの化学構造は以下の通りである。

## 【0037】

## 【化41】

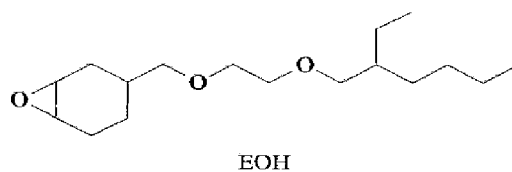


## 【0038】

本発明において酸捕捉剤として有用な別の化合物はEOHである。EOHの化学構造は以下の通りである。

## 【0039】

## 【化42】

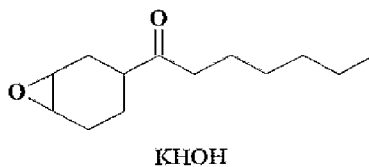


## 【0040】

本発明において酸捕捉剤として有用な別の化合物はKHOHである。KHOHの化学構造は以下の通りである。

## 【0041】

## 【化43】

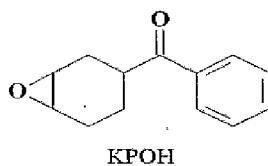


## 【0042】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はKPOHである。KPOHの化学構造は以下の通りである。

## 【0043】

## 【化44】

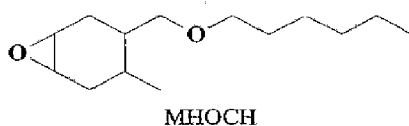


## 【0044】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はMHOCHである。MHOCHの化学構造は以下の通りである。

## 【0045】

## 【化45】

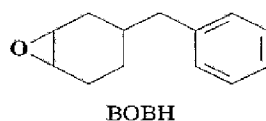


## 【0046】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はBOBHである。BOBHの化学構造は以下の通りである。

## 【0047】

## 【化46】

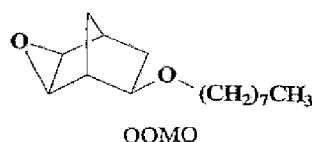


## 【0048】

本発明の別の好適な酸捕捉剤はOMOOである。OMOOの化学構造は以下の通りである。

## 【0049】

## 【化47】



## 【0050】

本発明のエポキシドは、リン酸エステルを主成分とする基材を用いる改善された機能性液体、例えば作動液と共に有効量使用するとき有用である。通常、エポキシドの有効量は約0.5～約20重量%、好ましくは約4～約8重量%の範囲である。好ましい実施態様では、本発明は航空機作動液として使用するのに適した改善された機能性流体組成物に関する。具体的には、本発明の化合物は、援用により本明細書に含まれるとする米国特許第5,464,551号明細書に開示されている組成物において酸捕捉剤として好適に使用され得る。

## 【0051】

本発明の酸捕捉剤の有効酸掃去量が通常機能性流体組成物中または機能性流体組成物と共に使用される。本発明の化合物は、援用により本明細書に含まれるとする米国特許第3,723,320号明細書の組成物においても同様に使用される。

## 【0052】

式(I)を有する化合物は、通常置換シクロヘキセンからエポキシドを形成することにより製造される。前記の置換シクロヘキセンはシクロヘキセン-1-メ



タノールのような市販物質から当業者に公知の慣用方法により製造され得る。或いは、前記の置換シクロヘキセンまたはその前駆体はジエン（例えば、ブタジエンまたはイソプレン）と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物（例えば、2-ブテナール、2-プロペナール、メチルアクリレート、メチルメタクリレート等）のディールス-アルダー反応により製造され得る。その後、場合により、ディールス-アルダー反応生成物はシクロヘキセン上の置換基を変換するために当業者で公知の慣用方法により更に反応させる。その後、エポキシドは所望の置換シクロヘキセンから当業者に公知の慣用方法を用いて製造され得る。

#### 【0053】

エーテル置換シクロヘキセンを製造するための1つの方法は、3-シクロヘキセン-1-メタノール及びハロアルカンまたはスルホネートエステルを用いるウィリアムソン合成を実施することである。例えば、3-シクロヘキセン-1-メタノールをジメチルスルホキシドの存在下で塩基（例えば、水酸化カリウム）と反応させた後、更にアルキルクロリドと反応させる。次いで、エーテル置換シクロヘキセンをペルオキシド試薬（例えば、m-クロロペルオキシ安息香酸、過酢酸、過酸化水素、次塩素酸ナトリウム等）を用いて慣用方法によりエポキシドに変換する。

#### 【0054】

式(I I)を有する化合物は、通常置換ビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンからエポキシドを形成することにより製造される。置換ノルボルネンは5-ノルボルネン-2-メタノールのような物質から当業者に公知の慣用方法により製造され得る。或いは、置換ノルボルネンまたはその前駆体はシクロペンタジエンと容易に入手し得る1,1,2,2-置換オレフィンを反応させることにより製造され得る。その後、エポキシドは所望の置換ノルボルネンから当業者に公知の慣用方法を用いて製造され得る。

#### 【0055】

エーテル置換ノルボルネンは、エーテル置換シクロヘキセンに関して上記したと同じ方法を用いて製造され得る。

#### 【0056】

他の置換シクロヘキセンまたはノルボルネン化合物の合成は、以上の記載及び以下の実施例に基づいて当業者に自明であろう。

#### 【0057】

本発明の機能性液体の基材中に使用するのに適したリン酸エステルはリン酸トリアルキル、リン酸トリアリール、リン酸ジアルキルアリール、リン酸アルキルジアリール及びその混合物である。現在、本発明の機能性液体の基材はリン酸トリアルキルとリン酸トリアリールの混合物が好ましい。

#### 【0058】

本発明のリン酸エステルのアルキル置換基は $C_3-8$ 、好ましくは $C_4-5$ である。アルキル置換基は、好ましくは $n$ -ブチル、イソブチル、 $n$ -ペンチル及びイソペンチルから選択され、より好ましくは $n$ -ブチル及びイソブチルである。リン酸トリアルキルの場合、3個の置換基は同一でも異なってもよく、リン酸トリアルキルの混合物を使用してもよい。リン酸トリアルキルの例にはリン酸トリイソブチル、リン酸トリ- $n$ -ブチル、リン酸トリ（イソブチル/ $n$ -ブチル）、リン酸トリ（イソペンチル）、リン酸トリ（ $n$ -ペンチル）及びその混合物が含まれるが、これらに限定されない。リン酸ジアルキルアリールの場合、2個のアルキル置換基は同一でも異なってもよく、リン酸ジアルキルアリールの混合物を使用してもよい。

#### 【0059】

本発明のリン酸エステルのアリール置換基は通常フェニルであるが、 $C_1-9$ アルキル置換基、好ましくは $C_3-4$ アルキル置換基を有するアルキル置換フェニル（アルキルフェニル）であってもよい。アルキル置換フェニル置換基の非限定例にはトリル（メチルフェニルとしても公知）、エチルフェニル、イソプロピルフェニル、イソブチルフェニル、*tert*-ブチルフェニル等が含まれるが、これらに限定されない。リン酸トリアリールの例にはリン酸トリフェニル、リン酸トリ（*t*-ブチルフェニル）、リン酸トリ（イソプロピルフェニル）、リン酸トリ（イソブチルフェニル）及びその混合物が含まれるが、これらに限定されない。リン酸トリアリール及びリン酸アルキルジアリールの場合、アリール置換基は同一でも異なってもよく、リン酸アルキルジアリール及び／またはリン

酸トリアリールの混合物を使用してもよい。

#### 【0060】

リン酸エステル基材の例には約20～約100重量%（好ましくは、約50～約99重量%）のリン酸トリアルキル、0～約40重量%（好ましくは、0～約35重量%）のリン酸ジアルキルアリール、0～約20重量%（好ましくは、0～約5重量%）のリン酸アルキルジアリール、及び0～約20重量%（好ましくは、0～約10重量%）のリン酸トリアリールを含む基材が含まれるが、これに限定されない。

#### 【0061】

本発明の機能性液体は、任意成分として酸化防止剤、粘度指数（V I）向上剤、抗腐食剤、腐食防止剤や消泡剤のような他の成分を含む。機能性液体が飛行機作動液の場合、組成物が更に酸化防止剤、V I 向上剤及び抗腐食剤を含むことが好ましい。

#### 【0062】

粘度に対する温度の影響を抑えるために、組成物は高分子粘度指数向上剤を含み得る。好ましくは、粘度指数向上剤は米国特許第3,718,596号明細書に記載されている種類のポリ（アルキルメタクリレート）からなる。通常、粘度指数向上剤は約50,000～約100,000の数平均分子量及び約200,000～約300,000の重量平均分子量を有する高分子量を有する。好ましくは、本発明の粘度指数向上剤の分子量は比較的狭い範囲であり、粘度指数向上剤成分の約95重量%は約50,000～1,500,000の分子量を有する。粘度指数向上剤は、210° Fで少なくとも約3.0センチストークス（好ましくは、約3～約5センチストークス）、100° Fで少なくとも約9センチストークス（好ましくは、約9～約5センチストークス）、-65° Fで約4200センチストークス以下の動粘度を与えるのに十分な比率で存在する。組成物中に粘度指数向上剤を使用することにより優れた剪断安定性も付与される。好ましくは、機能性流体組成物は約3～約10重量%の粘度指数向上剤を含む。特に好ましい粘度指数向上剤の例は、R o h m a x U S A, I n c. からA c r y l o i d（登録商標）4495の商品名で販売されている。粘度指数向上剤は、有

利にはリン酸エステル溶媒、好ましくはリン酸トリアルキル（例えば、リン酸トリブチルまたはリン酸トリイソブチル）またはアルキル及びフェニル誘導体の組合せ中に含む溶液の形態を有する。粘度指数向上剤に関して上記した比率は固体（メタクリレートポリマー）基準である。リン酸エステル溶媒は実際基材の一部となり、上記したリン酸エステルの比率範囲は粘度指数向上剤用ビヒクルとして添加されるリン酸エステルを反映している。

### 【0063】

抗腐食剤は、より正確にはゼータ腐食と称される流動誘起電気化学的腐食を抑制するのに有効量配合され得る。抗腐食剤は好ましくは過フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩、より好ましくはカリウム塩である。この抗腐食剤は米国特許第3,679,587号明細書により詳しく記載されている。通常、アルキル成分は約4～約12個の炭素原子を有する。アルキル成分の例にはブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル及びその混合物が含まれるが、これらに限定されない。ペルフルオロオクチルが通常最良の特性を与える。抗腐食剤が主に約250～約1000ppm、好ましくは少なくとも約500ppmのペルフルオロオクチルスルホン酸のカリウム塩からなることが特に好ましい。

### 【0064】

本発明の組成物は、アミン酸化防止剤、ヒンダードフェノール及びヒンダードポリフェノールから選択される少なくとも1つの酸化防止剤をも含む得る。酸化防止剤は、好ましくはアミン酸化防止剤、ヒンダードフェノール及びヒンダードポリフェノールから選択される酸化防止剤の組合せ、より好ましくはアミン酸化防止剤とヒンダードフェノール及び／またはヒンダードポリフェノールの少なくとも1つの組合せ、最も好ましくはアミン酸化防止剤、ヒンダードフェノール及びヒンダードポリフェノールの組合せである。フェノールをヒンダードポリフェノールで部分置換することにより加水分解安定性が向上することが判明しているため、組成物は約1.0重量%以下、好ましくは約0.7重量%以下のフェノール（例えば、2,4,6-トリアルキルフェノール）しか含まないことが好ましい。通常、組成物が約0.1～約0.7重量%の2,4,6-トリフルキルフェ

ノール、好ましくは2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール [2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールまたは2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (“Ionol”)とも記載される]を含むことが好ましい。組成物が更に約0.3〜約1重量%のヒンダードポリフェノール化合物、例えばビス(3, 5-ジアルキル-4-ヒドロキシアリール)メタン [例: Albemarle Corp. から Ethanox (登録商標) 702の商標で販売されているビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン]、1, 3, 5-トリアルキル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジアルキル-4-ヒドロキシアリール)芳香族化合物 [例: Albemarle Corp. から Ethanox (登録商標) 330の商標で販売されている1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン] またはその混合物を含むことが好ましい。組成物はアミン酸化防止剤、好ましくはジアリールアミン、例えばフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンまたはアルキルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、または Ciba-Geigy から Irganox (登録商標) L-57の商標で販売されている *N*-フェニルベンジルアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンの反応生成物; ジフェニルアミン、ジトリルアミン、フェニルトトリルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、ジ-*p*-メトキシジフェニルアミンまたは4-シクロヘキシルアミノジフェニルアミン; *N*-メチルカルバゾール、*N*-エチルカルバゾールまたは3-ヒドロキシカルバゾールのようなカルバゾール化合物; *N*-ブチルアミノフェノール、*N*-メチル-*N*-アミルアミノフェノールまたは*N*-イソオクチル-*p*-アミノフェノールのようなアミノフェノール; アミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のようなアミノジフェニルアルカン; アミノジフェニルエーテル; アミノジフェニルチオエーテル; 1, 2-ジ-*o*-トルイドエタン、1, 2-ジアニリノエタンまたは1, 2-ジアニリノプロパンのようなアリール置換アルキレンジアミン; 5-ヒドロキシ-2-アミノビフェニル等のアミノビフェニル; アセトンとジフェニルアミンの反応生成物のようなアルデヒドまたはケトンとアミンの反応生成物; 複合ジアリールアミンとケトンまたはアルデヒドの反応生成物; *N*-(*p*-ヒドロキシフェニル)モルホリン等のようなモルホリン; *N*, *N*'-ビス(ヒド

ロキシフェニル) アセトアミジン等のようなアミジン; 9, 9'-ジメチルアクリダンのようなアクリダン; フェナチアジン、3, 7-ジブチルフェナチアジンまたは6, 6-ジオクチルフェナチアジンのようなフェナチアジン; シクロヘキシルアミン; またはその混合物を含み得る。ジ- (p-オクチルフェニル) アミンのようなアルキル置換ジフェニルアミンが好ましい。一部のアミン成分は潤滑剤としても作用し得る。好ましくは、アミン酸化防止剤は約0.3~約1重量%、好ましくは約0.3~約0.7重量%、より好ましくは約0.3~0.5重量%の量存在する。

#### 【0065】

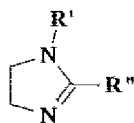
本発明の機能性液体は銅腐食防止剤をも含み得る。本発明の機能性液体中に銅腐食防止剤を使用する場合、好ましい銅腐食防止剤にはP e t r o l i t e 57068の商標で販売されているようなベンゾトリアゾール誘導体が含まれる。この腐食防止剤は、流体と接触する金属表面上に金属酸化物が形成されるのを防ぐべく流体組成物と接触する金属表面を不活化し、よって作動液への銅溶解率を低減させ、恐らく銅合金から作製されている部品の溶解をも低減させるのに十分な量存在させる。有利には、本発明の機能性液体は約0.005~約0.09重量%、好ましくは約0.02~約0.07重量%のベンゾトリアゾール誘導体を含む。

#### 【0066】

リン酸エステル機能性液体が鉄合金及び銅合金を腐食することは公知である。多数の鉄腐食防止剤が機能性液体中に使用するために利用されているが、多くの場合腐食率を高め、よって作動液の性能特性に対して不利な影響を与えることも公知である。しかしながら、特定の4, 5-ジヒドロイミダゾール化合物は、流体の腐食特性に悪影響を与えない有効な鉄腐食防止剤である。有用な4, 5-ジヒドロイミダゾール化合物には構造式:

#### 【0067】

#### 【化48】



(式中、R' は水素、アルキル、アルケニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルケニル、アルコキシアルキルまたはアルコキシアルケニルであり、R'' はアルキル、アルケニルまたは脂肪族カルボキシレートである)

に相当するものが含まれる。R' を構成し得る基の例には水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、ビニル、プロペニル、オクテニル、ヘキセニル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシヘキシル、メトキシプロピル、プロポキシエチル、ブトキシプロペニル等が含まれる。R'' を構成し得る基の例にはオクチル、ドデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシルまたは脂肪酸置換基（例えば、8-カルボキシオクチル、12-カルボキシドデシル、16-カルボキシヘキサデセニルまたは18-カルボキシオクタデシル）が含まれる。特に有効な実施態様では、R' は水素または低級アルキルであり、R'' は少なくとも約9個の炭素原子を含む脂肪酸残基、すなわち  $-C_8-COOH \sim -C_{18}-COOH$ 、好ましくは  $-C_{16}-COOH \sim -C_{18}-COOH$  である。別の好ましい実施態様では、R' は低級ヒドロキシアルキルであり、R'' は  $C_8-18$  アルケニルである。後者の場合、4,5-ジヒドロイミダゾールをアミノ酸誘導体、特にN-置換基が極性及び親油性部分を含むN-置換アミノ酸（例えば、N-アルキル-N-オキソアルケニルアミノ酸）と共に使用したときにのみFe腐食が最も有効に防止される。

### 【0068】

好適な鉄腐食防止剤は、(Vanderbilt Co. からVanlube RI-Gの商標で販売されている) 4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾールと  $C_{16}-18$  脂肪酸の縮合生成物である。4,5-ジヒドロイミダゾール化合物として、(Ciba-GeigyからAmine-Oの商標で販売されている) 2-(8-ヘプタデセニル)-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-1-エタノールも有効である。鉄腐食防止剤として作用させるために、後者の化合物は

Ciba-Geigy CorporationからSarkosyl（登録商標）の商標で販売されているN-メチル-N-（1-オキソ-9-オクタデセニル）グリシンのようなアミノ酸誘導体と組み合わせて使用しなければならない。

#### 【0069】

他の鉄腐食防止剤は、腐食特性に対して悪影響を及ぼすことなく本発明の機能性液体中で有効であることが判明した。許容できる鉄腐食防止剤の例にはPetro-liteからPetro-lite P-31001の商標で販売されている製品が含まれる。

#### 【0070】

所要により、本発明の機能性液体は消泡剤をも含み得る。好ましい消泡剤はシリコーン流体、より好ましくはポリアルキルシロキサン、例えばDow CorningからDC 200の商標で販売されているポリメチルシロキサンである。好ましくは、消泡剤はASTM方法892の試験条件下で泡の生成を抑えるのに十分な量配合される。通常、組成物中の消泡剤の量は少なくとも約0.0005重量%、典型的には約0.0001～約0.001重量%である。

#### 【0071】

好ましくは、本発明の機能性液体のpHは少なくとも約7.5、より好ましくは約7.5～約9.0である。この範囲のpHを与え且つ組成物の酸掃去能を高めるために、機能性液体は更に約0.0035～約0.10重量%、好ましくは約0.01～約0.1重量%、最も好ましくは約0.02～約0.07重量%のアルカリ金属フェネートまたは他のアレネートを含み得る。カリウムフェネートが好ましい。組成物の酸性成分を中和することに加えて、アルカリ金属アレネートは組成物を油圧システムに添加したときに金属表面を鎮静するように作用し、よって腐食を低減させる。

#### 【0072】

本発明の第2実施態様は、（a）リン酸エステルからなる基材及び（b）少なくとも1つの酸捕捉剤を含む機能性液体の使用中的カルボン酸の生成を抑える方法に関し、その方法は前記機能性液体に本明細書に記載されている本発明のエポキシドから選択される少なくとも1つの酸捕捉剤を混合することを特徴とする。



## 【0073】

## (実施例)

下記の特実実施例は現在最良と考えられる本発明の実施及び使用モードを例示し、本発明の明確な理解を助けるために提示する。しかしながら、好ましい実施態様を示す本発明の詳細説明は例示にすぎず、本発明を限定するものと解釈するものではない。なぜならば、本発明の趣旨及び範囲を逸脱しない各種変更及び改変は本明細書の詳細説明から当業者に自明であるからである。

## 【0074】

本発明の幾つかのエポキシドは、本発明を例示するために以下に示すように製造した。2つの市販されているエポキシドはTMOE及びENBであり、これらは米国ウィスコンシン州ミルウォーキーのWest Saint Ave. 1001に所在のAldrich Companyから購入した。他のすべての出発物質はAldrich Companyから購入し、そのまま使用した。

## 【0075】

ガスクロマトグラフィーFID (“GC”) は、HP 5890Aコントローラーとインターフェースされている25mm×0.32mmのHP-5毛細管を取り付けたHP 5890で実施した。使用したGCプログラムは、初期温度50℃、初期時間3分、プログラム速度8℃/分、最終温度280℃、最終時間5分であった。

## 【0076】

ガスクロマトグラフィー質量スペクトル(EI) (“GC/MS”) は、70eVのイオン化電圧で5970シリーズ質量選択デテクタを有する25mm×0.32mmのHP毛細管を取り付けたHP 5890ガスクロマトグラフに接続されており、HP 5890AコントローラーとインターフェースされているHP 5970質量デテクタで得た。低分子量の揮発性化合物を測定するために使用したGCプログラムは、初期温度50℃、初期時間5分、プログラム速度20℃/分、最終温度280℃、最終時間5分であった。高分子量化合物を測定するために使用したGCプログラムは、初期温度50℃、初期時間3分、プログラム速度8℃/分、最終温度280℃、最終時間5分であった。液体クロマトグラフ

イー質量スペクトル (“LC/MS”) は、サンプルを直接 Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) インターフェースを有する Finnigan LCQ イオン捕捉質量分光計に注入することにより得た。分子量 (MW) は、GC/MS または LC/MS 方法を用いて測定した。

### 【0077】

NMR は、SUN-ベースの Varian 300MHz NMR 分光計を用いて実施した。特記しない限り、NMR スペクトルは内部標準として TMS を用い、クロロホルム-d (CDCl<sub>3</sub>) 溶液として得た。化学シフトは TMS から下流の ppm で報告されている。

### 実施例 1 : EOH の製造

#### A. 2-エチルヘキシルトシレートの合成

攪拌棒を備えた 500ml 容量の丸底フラスコに、2-エチルヘキシルアルコール (78g, 0.60 モル) 及びピリジン (170ml) を充填した。混合物を 0℃ に冷却した。この混合物に トシルクロリド (120.8g, 0.63 モル) を 0~5℃ でゆっくり添加した。反応を 3 時間実施した。反応混合物を 1M HCl 溶液 (1.2L) に注ぎ、クロロホルム (3×200ml) で抽出し、水 (3×200ml) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を蒸発させ、残渣を真空蒸留して、2-エチルヘキシルトシレートを得た。

### 【0078】

#### B. 3-(2-エチルヘキソキシメチル) シクロヘキセンの合成

攪拌機を備えた 500ml 容量の丸底フラスコに、シクロヘキセン-1-メタノール (33.6g, 0.30 モル) 及び DMSO (260ml) を充填した。氷浴においてこの混合物に水素化ナトリウム (8.43g, 純度 95%, 0.334 モル) を 40 分間かけてゆっくり添加した。反応混合物を室温で 2 時間反応させた後、反応混合物を室温に加温した。この混合物に 2-エチルヘキシルトシレート (85.2g, 0.30 モル) を 15 分間かけてゆっくり添加した。反応を室温で更に 1 時間実施し、次いで 60℃ で 2 時間実施した。反応混合物を水 (200ml) に添加し、クロロホルム (3×180ml) で抽出し、水 (2×1

00ml)で洗浄した。有機層を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

### 【0079】

C. 3-(2-エチルヘキソキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-(2-エチルヘキソキシメチル)シクロヘキセン(22.4g, 0.10mol)及びジクロロメタン(50ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(200ml)中のm-クロロ過安息香酸(23.8g, 純度85%, 0.138mol)を1時間かけて滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、反応混合物を濾過した。固体をヘキサン(3×30ml)で洗浄した。沈殿を濾過し、濾液にヘキサン(50ml)を添加してm-クロロ過安息香酸を更に沈殿させた。固体を濾過し、ヘキサン(2×20ml)で洗浄した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

### 【0080】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.18 (d, 2H)、3.07 (d, 2H)、3.13 (t, 1H)、3.08 (t, 2H)、2.09 (m, 2H)、1.67 (m, 2H)、1.41 (m, 1H)、1.40 (m, 1H)、1.37-0.90 (m, 8H)、0.82 (t, 3H)、0.80 (t, 3H)。

### 【0081】

$^{13}\text{C}$  NMR (d-アセトン): 11.4、14.5、21.7、23.4、23.4、24.2、24.2、24.3、25.1、27.9、27.9、28.7、29.4、30.3、30.9、30.9、33.4、39.9、33.9、51.7、52.2、52.9、53.4、74.0、74.2、75.7、76.2。

### 【0082】

$M_w = 240$ 。

## 実施例2: BOCHの製造

A. 3-ベンゾキシメチルシクロヘキセンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、シクロヘキセン-1-メタノール(19.8g, 0.177mol)及びDMSO(150ml)を充填した。氷浴においてこの混合物に水素化ナトリウム(4.90g, 純度95%, 0.194mol)を20分間かけてゆっくり添加した。混合物を室温で1時間反応させた後、混合物に臭化ベンジル(30.2g, 0.177mol)を15分間かけてゆっくり添加した。反応を60℃で2時間実施した。反応混合物を室温に冷却し、水(200ml)に添加した後、クロロホルム(3×200ml)で抽出し、水(2×250ml)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0083】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.28 (5H, Ph)、5.56 (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ )、4.50 (2H, 2CH)、3.37 (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )、1.68-2.20 (7H, 環 $\text{CH}_2$ , CH)、1.30 (2H, 環 $\text{CH}_2$ , CH)、1.30 (2H, 環 $\text{CH}_2$ )。

【0084】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 138.7、128.2、127.4、127.4、127.0、126.0、75.2、72.9、33.9、28.5、25.6、24.5。

【0085】

B. 3-ベンゾキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-ベンゾキシメチルシクロヘキセン(13.1g, 0.065mol)及びジクロロメタン(100ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(80ml)中の過酢酸(15.5g, 酢酸中35重量%, 0.065mol)を30分間かけて滴下した。混合物を室温で24時間反応させた後、水(250ml)を反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン(2×150ml)で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液(2×150ml)及び水(2×150ml)で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物

を得た。

# 【0086】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.25 (5H, Ph)、4.45 (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ )、3.23 (2H, 2CHO)、3.26 (2H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ )、3.11 (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )、1.28–3.10 (6H, 環 $\text{CH}_2$ )、0.8–1.21 (1H, 環CH)。

# 【0087】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 138.4、138.3、128.1、127.3、127.2、75.0、74.5、72.8、72.6、52.5、52.3、51.6、51.1、32.9、29.9、28.1、27.3、24.5、23.7、22.8、21.1。

# 【0088】

$M_w = 218$ 。

## 実施例3：DOCHの製造

### A. 3-シクロヘキセン-1-メタノールトシレートの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-シクロヘキセン-1-メタノール (67.2g, 0.60モル) 及びピリジン (170ml) を充填した。混合物を0℃に冷却した。この混合物にトシルクロリド (120.8g, 0.63モル) を0～5℃でゆっくり添加した。反応を3時間実施した。反応混合物を1M HCl溶液 (1.2L) に注入し、クロロホルム (3×200ml) で抽出し、水 (3×200ml) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を真空下で蒸留して、トシレートを得た。

# 【0089】

### B. 3-デシルオキシメチルシクロヘキセンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、デシルアルコール (23.7g, 0.15モル) 及びDMSO (150ml) を充填した。氷浴においてこの混合物に水素化ナトリウム (4.22g, 純度95%, 0.167モル) を20分間かけてゆっくり添加した。混合物を室温で3時間反応させた後、反応混合物を室温に冷却した。3-シクロヘキセン-1-メタノールトシレート (39.

9 g, 0.15モル)を反応混合物に20分間かけてゆっくり添加した。反応を室温で一晩、次いで80℃で3時間実施した。反応混合物を水(150ml)に添加した後、ジクロロメタン(3×150ml)で抽出し、水(2×100ml)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

#### 【0090】

C. 3-デシルオキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン  
 攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-デシルオキシメチルシクロヘキセン(16.4g, 0.065モル)及びジクロロメタン(100ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(80ml)中の過酢酸(15.5g, アセトン中35重量%, 0.065モル)を30分間かけて滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、水(250ml)を反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン(2×150ml)で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液(2×150ml)及び水(2×150ml)で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

#### 【0091】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.34 (2H,  $\text{OCH}_2$ )、3.18 (2H, 2CHO)、3.12 (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )、2.10 (2H, 環 $\text{CH}_2$ )、1.80 (2H, 環 $\text{CH}_2$ )、1.52 (2H, 環 $\text{CH}_2$ )、1.42 (1H, 環CH)、1.27 (16H, 8 $\text{CH}_2$ )、0.87 (3H,  $\text{CH}_3$ )。

#### 【0092】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 75.6、75.1、71.0、70.9、52.5、52.4、51.6、51.1、33.0、31.7、29.9、29.5、29.5、29.5、29.4、29.3、29.2、28.2、27.5、26.0、24.6、23.8、22.9、22.5、21.2、13.9。

#### 【0093】

Mw = 268。

#### 実施例4：BEOCHの製造

##### A. 3-ブトキシエトキシメチルシクロヘキセンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、2-ブトキシエタノール（16.7g, 0.15モル）及びDMSO（150ml）を充填した。氷浴においてこの混合物に水素化ナトリウム（4.22g, 純度95%, 0.167モル）を20分間かけてゆっくり添加した。反応混合物を室温で3時間反応させた後、3-シクロヘキセン-1-メタノールトシレート（3.99g, 0.15モル）を反応混合物に20分間かけてゆっくり添加した。反応を室温で一晩実施した後、80℃で3時間実施した。反応混合物を水（150ml）に添加した後、クロロホルム（3×150ml）で抽出し、水（2×100ml）で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

##### 【0094】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.64 (2H, 2CH)、3.58 (4H, 2OCH<sub>2</sub>)、3.47 (2H, OCH<sub>2</sub>)、3.35 (2H, CH<sub>2</sub>O)、1.70–2.26 (7H, 環CH, 3CH<sub>2</sub>)、1.56 (2H, CH<sub>2</sub>)、1.36 (2H, CH<sub>2</sub>)、1.24 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、0.92 (3H, CH<sub>3</sub>)。

##### 【0095】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 126.9、125.9、76.2、71.1、70.3、70.0、33.6、31.6、28.4、25.5、24.4、19.2、13.8。

##### 【0096】

##### B. 3-ブトキシエトキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-ブトキシエトキシメチルシクロヘキセン（13.78g, 0.065モル）及びジクロロメタン（100ml）を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン（80ml）中の過酢酸（15.5g, 酢酸中35重量%, 0.065モル）を30分間かけて

滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、水（150ml）を反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン（2×150ml）で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液（2×150ml）及び水（2×150ml）で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

#### 【0097】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.55 (4H,  $2\text{OCH}_2$ )、3.46 (2H,  $\text{OCH}_2$ )、3.20–3.34 (2H,  $2\text{CHO}$ )、3.14 (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )、1.66–2.70 (7H, 環CH,  $3\text{CH}_2$ )、1.56 (2H,  $\text{CH}_2$ )、1.36 (2H,  $\text{CH}_2$ )、0.96–1.20 (2H, 環 $\text{CH}_2$ )、0.92 (3H,  $\text{CH}_3$ )。

#### 【0098】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 75.8、75.4、70.7、70.0、69.9、69.7、69.6、52.1、52.0、51.3、50.8、32.6、31.4、29.5、27.9、27.1、24.3、23.5、22.6、20.9、18.9、13.5。

#### 【0099】

$\text{Mw} = 228$ 。

### 実施例5

A. 3-（5，5-ジメチル-2-オキソ-1，3，2-ジオキサホスホリナノキシメチル）シクロヘキセンの合成

攪拌棒を備えた100ml容量の丸底フラスコに、3-シクロヘキセン-1-メタノール（15.04g，0.134モル）、2-クロロ-5，5-ジメチル-1，3，2-ジオキサホスホリナン-2-オン（22.52g，0.122モル）及びピリジン（10.6g，0.134モル）を充填した。この反応混合物を80℃で3時間反応させた。反応混合物をクロロホルム（100ml）に添加した後、クロロホルム（100ml）で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

#### 【0100】



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.68 (2H, 2CH)、3.87–4.12 (6H, 3OCH<sub>2</sub>)、1.76–2.02 (4H, 2環CH<sub>2</sub>)、1.74–1.88 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、1.28–1.43 (1H, 環CH)、1.25 (3H, CH<sub>3</sub>)、0.91 (3H, CH<sub>3</sub>)。

【0101】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 126.2、124.4、77.0、70.9、70.6、70.5、33.5、33.4、33.4、33.3、26.9、24.0、23.4、20.7、19.5。

【0102】

B. 3-(5,5-ジメチルー2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホリナノキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-(5,5-ジメチルー2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホリナノキシメチル)-1-シクロヘキセン(15.5g, 0.058モル)及びジクロロメタン(100ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(60ml)中の過酢酸(13.76g, 酢酸中35重量%, 0.058モル)を20分間かけて滴下した。反応混合物を室温で一晩反応させた後、水(100ml)を反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン(2×100ml)で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液(2×100ml)及び水(2×100ml)で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0103】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 4.07 (1H, CHO)、4.03 (1H, CHO)、3.82–4.00 (4H, 2OCH<sub>2</sub>)、3.19 (2H, OCH<sub>2</sub>)、2.10 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、1.80 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、1.57 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、1.24 (3H, CH<sub>3</sub>)、1.08 (1H, 環CH)、0.90 (3H, CH<sub>3</sub>)。

【0104】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 77.4、77.3、70.8、52.0、

51. 2、50. 5、33. 1、33. 0、31. 8、31. 7、30. 5、30. 4、27. 4、26. 3、24. 0、22. 9、22. 4、21. 2、21. 1、20. 3、20. 0。

【0105】

Mw = 276。

実施例6：KHOHの製造

A. 1-（3-シクロヘキセン-1-イル）-1-ヘキサノンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸（18. 9 g, 0. 15モル）及びエーテル（300ml）を充填した。氷浴においてこの混合物にヘキシルリチウムの2. 5Mヘキサン溶液（132ml, 0. 33モル）を40分間かけてゆっくり添加した。混合物を0℃で30分間反応させた後、反応混合物を室温に加温した。濃HCl（27ml, 0. 32モル）と水（400ml）の混合物を激しく攪拌し、ここに混合物をゆっくり添加した。有機相を分離し、水性相をエーテル（3×150ml）で抽出し、合わせた有機溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶液を蒸発させ、蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0106】

B. 1-（7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプター-3-イル）-1-ヘキサノンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、1-（3-シクロヘキセン-1-イル）-1-ヘキサノン（8. 42 g, 0. 0668モル）及びジクロロメタン（80ml）を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン（60ml）中の過酢酸（14. 5 g, 酢酸中35重量%, 0. 0668モル）を20分間かけて滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、水（200ml）に反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン（2×100ml）で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液（2×100ml）及び水（2×100ml）で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0107】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.20 (2H, 2CHO)、2.60 (1H, CH)、2.40 (2H,  $\text{CH}_2$ )、1.60–2.36 (9H, CH, 4 $\text{CH}_2$ )、1.28 (8H, 4 $\text{CH}_2$ )、0.88 (3H,  $\text{CH}_3$ )。

### 【0108】

$^{13}\text{C}$  NMR (d-アセトン) : 213.1、212.7、52.4、51.7、51.3、50.6、45.1、42.5、40.7、40.3、31.4、28.7、26.4、25.3、24.2、23.5、23.4、22.8、22.4、22.3、20.6、13.8。

### 【0109】

$M_w = 210$ 。

## 実施例7：KPOHの製造

### A. 3-シクロヘキセン-1-イルフェノンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸 (18.9g, 0.15モル) 及びエーテル (300ml) を充填した。氷浴においてこの混合物に1.8M フェニルリチウムのヘキサン溶液 (183ml, 0.33モル) を50分間かけてゆっくり添加した。混合物を0℃で40分間反応させた後、反応混合物を室温に加温した。濃HCl (27ml, 0.32モル) 及び水 (400ml) の混合物を激しく攪拌し、ここに混合物をゆっくり添加した。有機相を分離し、水性相をエーテル (3×150ml) で抽出し、合わせた有機溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶液を蒸発させ、蒸留して、純粋な生成物を得た。

### 【0110】

### B. 1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)-1-フェノンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、3-シクロヘキセン-1-イルフェノン (8.45g, 0.0454モル) 及びジクロロメタン (80ml) に充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン (60ml) 中の過酢酸 (12.0g, 酢酸中35重量%, 0.0503モル) を25分間かけて滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、水 (200ml) を反応混合物に添加

し、水層をジクロロメタン ( $2 \times 100 \text{ ml}$ ) で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液 ( $2 \times 100 \text{ ml}$ ) 及び水 ( $2 \times 100 \text{ ml}$ ) で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0111】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.85–7.38 (5H, Ph)、3.52–3.10 (3H, 2CHO, 1CH)、2.24–1.22 (6H, 3CH<sub>2</sub>)。

【0112】

$^{13}\text{C}$  NMR (d-アセトン) : 202.6、201.4、135.8、135.6、132.8、132.7、128.5、128.1、127.9、52.6、52.4、51.7、51.5、50.8、50.6、40.2、37.6、27.2、26.0、24.6、23.4、22.7、21.8。

【0113】

Mw = 202。

実施例8：MHOCHの製造

A. 6-メチルー3-ヘキソキシメチルシクロヘキセンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、6-メチルー3-シクロヘキセンメタノール (18.9g, 0.15モル) 及びDMSO (130ml) を充填した。氷浴においてこの混合物に水素化ナトリウム (4.22g, 純度95%, 0.167モル) を25分間かけてゆっくり添加した。混合物を室温で2時間反応させた。臭化ヘキシル (27.3g, 0.165モル) を混合物に25分間かけて添加した後、反応を室温で1時間実施し、次いで70℃で一晩実施した。反応混合物を水 (150ml) に添加し、クロロホルム ( $3 \times 150 \text{ ml}$ ) で抽出し、水 ( $2 \times 150 \text{ ml}$ ) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0114】

B. 4-メチルー3-ヘキソキシメチルー7-オキサビシクロ [4.1.0] ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、5-メチル-4-ヘキソキシメチルシクロヘキセン(10.86g, 0.052モル)及びジクロロメタン(80ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(60ml)中の過酢酸(12.3g, 酢酸中35重量%, 0.052モル)を15分間かけて滴下した。混合物を室温で一晩反応させた後、水(200ml)を反応混合物に添加し、水層をジクロロメタン(2×150ml)で抽出し、有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液(2×150ml)及び水(2×150ml)で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を蒸留して、純粋な生成物を得た。

#### 【0115】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.42–3.24 (4H,  $2\text{OCH}_2$ )、3.14 (2H,  $2\text{CHO}$ )、2.22–1.40 (6H,  $2\text{CH}$ ,  $2\text{CH}_2$ )、1.30 (8H,  $4\text{CH}_2$ )、10.86 (6H,  $2\text{CH}_3$ )。

#### 【0116】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 73.0、72.4、71.7、71.0、53.1、52.6、51.8、51.6、39.1、35.8、34.3、33.3、33.1、31.5、31.0、29.5、29.3、29.1、28.0、26.4、25.7、25.3、24.4、22.5、18.9、16.7、15.4、13.9。

#### 【0117】

$M_w = 226$ 。

### 実施例9：BOBHの製造

#### A. 3-(シクロヘキセン-1-イルメチル)ベンゼンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、ジエチレングリコール(100ml)及びKOH(15.6g, 0.18モル, 純度85%)を充填した。KOHが溶融し、溶解し始めるまで、混合物を120℃に加熱した。溶液を85℃に冷却した後、3-シクロヘキセン-1-イルフェノン(14.88g, 0.08モル)を混合物にゆっくり添加した。混合物を2.5時間ゆっくり環流加熱した後、室温に冷却した。反応混合物をエーテル(3×80ml)で抽出し、合

わせた有機溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶液を蒸発させ、残渣を真空蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0118】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.11–7.31 (5H, Ph)、5.63 (2H, 2CH)、2.55 (2H, PhCH<sub>2</sub>)、2.01 (3H, CH<sub>2</sub>, CH)、1.84 (1H, CH)、1.72 (2H, CH<sub>2</sub>)、1.27 (1H, CH)。

【0119】

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 140.8、129.0、128.0、126.8、126.2、125.5、43.1、35.6、31.7、28.5、25.2。

【0120】

B. 3-(フェニルメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、(3-シクロヘキセン-1-イルメチル)ベンゼン(9.55g, 0.056mol)及びジクロロメタン(90ml)を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン(70ml)中の過酢酸(17.5g, 酢酸中35重量%, 0.073mol)を25分間かけて滴下した。混合物を室温で7時間反応させた後、水(200ml)を反応混合物に添加し、水層をクロロホルム(2×150ml)で抽出した。有機層を合わせ、飽和炭酸ナトリウム溶液(2×150ml)及び水(2×150ml)で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を真空下で蒸留して、純粋な生成物を得た。

【0121】

$^1\text{H}$  NMR (d-クロロホルム) : 7.05–7.29 (5h, Ph)、3.07 (2H, 2CHO)、2.43 (2H, PhCH)、0.8–2.45 (7H, CH及びCH<sub>2</sub>)。

【0122】

$^{13}\text{C}$  NMR (d-クロロホルム) : 140.1、140.0、128.9

、128.9、127.9、127.9、125.6、53.0、52.4、51.6、51.5、43.2、42.6、34.7、31.6、31.4、30.6、26.7、25.1、24.1、23.4。

### 【0123】

M<sub>w</sub>=188。

### 実施例10：OMOOの製造

A. 4-*n*-オクチルオキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンの合成

攪拌機を備えた500ml容量の丸底フラスコに、5-ノルボルネン-2-メタノール(9.7g, 0.075モル)及びDMSO(25ml)を充填した。この混合物に水酸化カリウム(7.3g, 純度85%, 0.13モル)を添加した。混合物を室温で4時間反応させた後、臭化*n*-オクチル(15.9g, 0.15モル)を反応混合物に25分間かけてゆっくり添加した。反応を80℃で3.3時間実施した。反応混合物を室温に冷却した後、反応混合物を水(100ml)と合わせ、クロロホルム(2×150ml)で抽出し、水(2×100ml)で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を真空下で蒸留して、純粋な生成物を得た。

### 【0124】

<sup>1</sup>H NMR (主要異性体, CDCl<sub>3</sub>): 6.12 (1H, =CH)、5.91 (1H, =CH)、3.35 (2H, OCH<sub>2</sub>)、3.12 (1H, OCH)、2.98 (1H, CHO)、2.78 (1H, 環CH)、2.77 (1H, 環CH)、2.32 (1H, 環CH)、1.78 (1H, 環CH)、1.53 (3H, 環CH, CH<sub>2</sub>)、1.36 (12H, 6CH<sub>2</sub>)、0.88 (3H, CH<sub>3</sub>)。

### 【0125】

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 136.9、136.6、136.5、132.5、75.5、74.6、71.1、71.0、49.3、44.9、43.9、43.6、42.1、41.5、38.8、38.8、31.8、29.7、29.4、29.3、29.1、26.2、22.6、14.0。

## 【0126】

B. 5-n-オクチルオキシメチル-3-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 0<sup>2</sup>. 4] オクタンの合成

攪拌棒を備えた500ml容量の丸底フラスコに、4-n-オクチルオキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン (14. 3 g, 0. 056モル) 及びジクロロメタン (80ml) を充填した。氷浴においてこの混合物にジクロロメタン (70ml) 中の過酢酸 (15. 6 g, 酢酸中35重量%, 0. 072モル) を20分間かけて滴下した。混合物を室温で3時間反応させた後、水 (100ml) を反応混合物に添加し、有機層を飽和炭酸ナトリウム溶液 (2×100ml) 及び水 (2×100ml) で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を蒸発させ、残渣を真空下で蒸留して、純粋な生成物を得た。

## 【0127】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3. 32-3. 48 (3H, 3OCH)、3. 08-3. 26 (3H, 3OCH)、2. 44 (2H, CH<sub>2</sub>)、1. 76 (2H, 環CH<sub>2</sub>)、1. 58 (3H, CH, CH<sub>2</sub>)、1. 28 (12H, 6CH<sub>2</sub>)、0. 88 (3H, CH<sub>3</sub>)。

## 【0128】

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 73. 5、71. 6、71. 2、51. 9、51. 5、51. 2、49. 6、40. 9、39. 1、38. 3、38. 2、37. 1、36. 8、31. 8、30. 1、29. 7、29. 6、29. 5、29. 3、28. 8、27. 2、26. 2、26. 1、23. 3、22. 7、14. 2。

## 【0129】

Mw=252。

### 実施例11：キネティック研究法

0. 3重量%の水を含有するリン酸トリブチル (50g) にエポキシド (0. 01モル) を添加した。この混合物にGC内部標準としてナフタレン (1重量%) を添加した。次いで、サンプルをガラス管に入れて密封し、163℃のオーブンに置いた。特定時間間隔でサンプルを採取した。サンプルを室温に冷却後、サ



ンプルをGCで分析した。残存エポキシド%を下記式に従って計算した。

### 【0130】

$$\text{残存エポキシド\%} = \left[ (A_x / A_{ix}) \right] \times \left[ (A_{io} / A_o) \right]$$

式中、 $A_x$ 及び $A_{ix}$ は所与の時間でのエポキシド及び内部標準の面積であり、 $A_{io}$ 及び $A_o$ は加熱なしのエポキシド及び内部標準の面積である。

### 【0131】

データ：

上記したキネティック研究法を用いて以下のデータ（残存エポキシド%対時間）を得た。本発明のエポキシドと対照のMCS-1562のエポキシド消耗率を比較したデータを図1～7に示す。本発明のエポキシドはすべて、許容できるエポキシド消耗率を維持しながら機能性液体の使用中のカルボン酸の生成を抑えた機能性液体を与えた。

### 【0132】

【表1】

表1

時間 (時)	MCS1562 (%)	EOH (%)
0.0	100	100
24.0	84.0	85.0
51.0	70.0	74.0
72.0	47.0	59.0
144.0	30.0	26.0
264	0	1.3
336	0	0

### 【0133】

【表2】

表2

時間 (時)	MCS1562 (%)	ENB (%)	EOH (%)
0	100	100	100
24	84.00	38.40	11.40
51	69.50	2.00	5.20
72	46.70	1.60	3.90
144	29.50	0.50	1.40
264	0	0.30	0.50
336	0	0.80	0

【0134】

【表3】

表3

時間 (時)	MCS1562 (%)	BOCH (%)	DOCH (%)	BEOCH (%)
0	100	100	100	100
24	87.2	87.5	89.3	88.4
48	77.6	79.2	79.6	79.9
80	64.7	64.9	67.8	68.0
144	38.4	36.1	40.6	46.4
194	13.1	20.0	22.7	25.7
264	0.0	0.1	0.2	6.9
336	0.0	0.0	0.0	0.0

【0135】

【表4】

表4

時間 (時)	MCS1562 (%)	DODOH (%)
0	100	100
24	87.2	76.7
48	77.6	59.0
80	64.7	32.6
144	38.4	1.0
194	13.1	0.0
264	0.0	0.0
336	0.0	

【0136】

【表5】

表5

時間 (時)	MCS1562 (%)	KHOH (%)	KPOH (%)	MHOCH (%)
0	100	100	100	100
24	87.2	81.7	73.5	85.7
48	77.6	62.7	50.9	74.8
80	64.7	33.3	5.2	61.5
144	38.4	4.7	2.7	32.2
194	13.1	0.0	0.0	4.9
264	0.0	0.0	0.0	0.0
336	0.0			

【0137】

【表6】

表6

時間 (時)	MCS1562 (%)	BOBH (%)
0	100	100
24	85.8	84.1
48	73.3	72.0
90	48.6	45.0
142	21.5	17.3
187	0.0	4.0
235	0.0	1.7
264		0.0

【0138】

【表7】

表7

時間 (時)	MCS1562 (%)	OMOO (%)
0	100	100
24	84.7	66.8
48	76.4	53.1
78.5	60.3	43.4
121	35.4	2.2
148	12.9	2.5
179	1.0	2.0
203	0.0	0.0

【0139】

本明細書中にかなり詳細に記載されている特定実施態様に関して本発明を説明してきたが、これらの記載は例示にすぎず、本発明はこれらの記載に決して限定されないと理解されるべきである。なぜならば、本明細書の記載にてらして代替実施態様及び操作方法が当業者に自明であるからである。従って、本発明の趣旨

及び範囲を逸脱することなくし得る改変も考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

キネティック研究法に従うMCS 1562及びEOHのエポキシド消耗率のプロットである。

【図2】

キネティック研究法に従うMCS 1562、ENB及びTMOEのエポキシド消耗率のプロットである。

【図3】

キネティック研究法に従うMCS 1562、BOCH、DOCH及びBEOCHのエポキシド消耗率のプロットである。

【図4】

キネティック研究法に従うMCS 1562及びDODOHのエポキシド消耗率のプロットである。

【図5】

キネティック研究法に従うMCS 1562、KHOH、KPOH及びMHOCHのエポキシド消耗率のプロットである。

【図6】

キネティック研究法に従うMCS 1562及びBOBHのエポキシド消耗率のプロットである。

【図7】

キネティック研究法に従うMCS 1562及びOMOOのエポキシド消耗率のプロットである。

【図1】

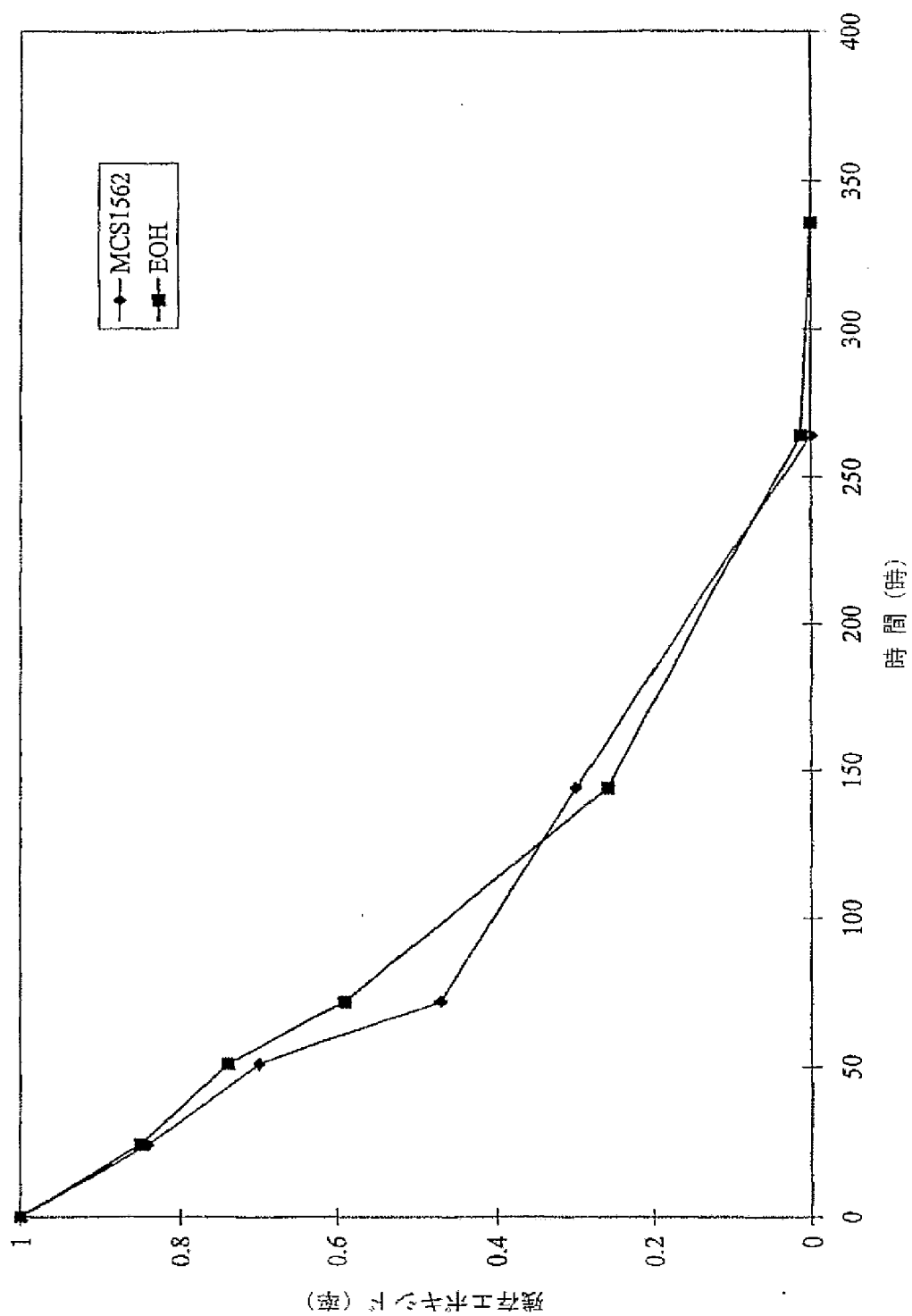


FIG. 1

【図2】

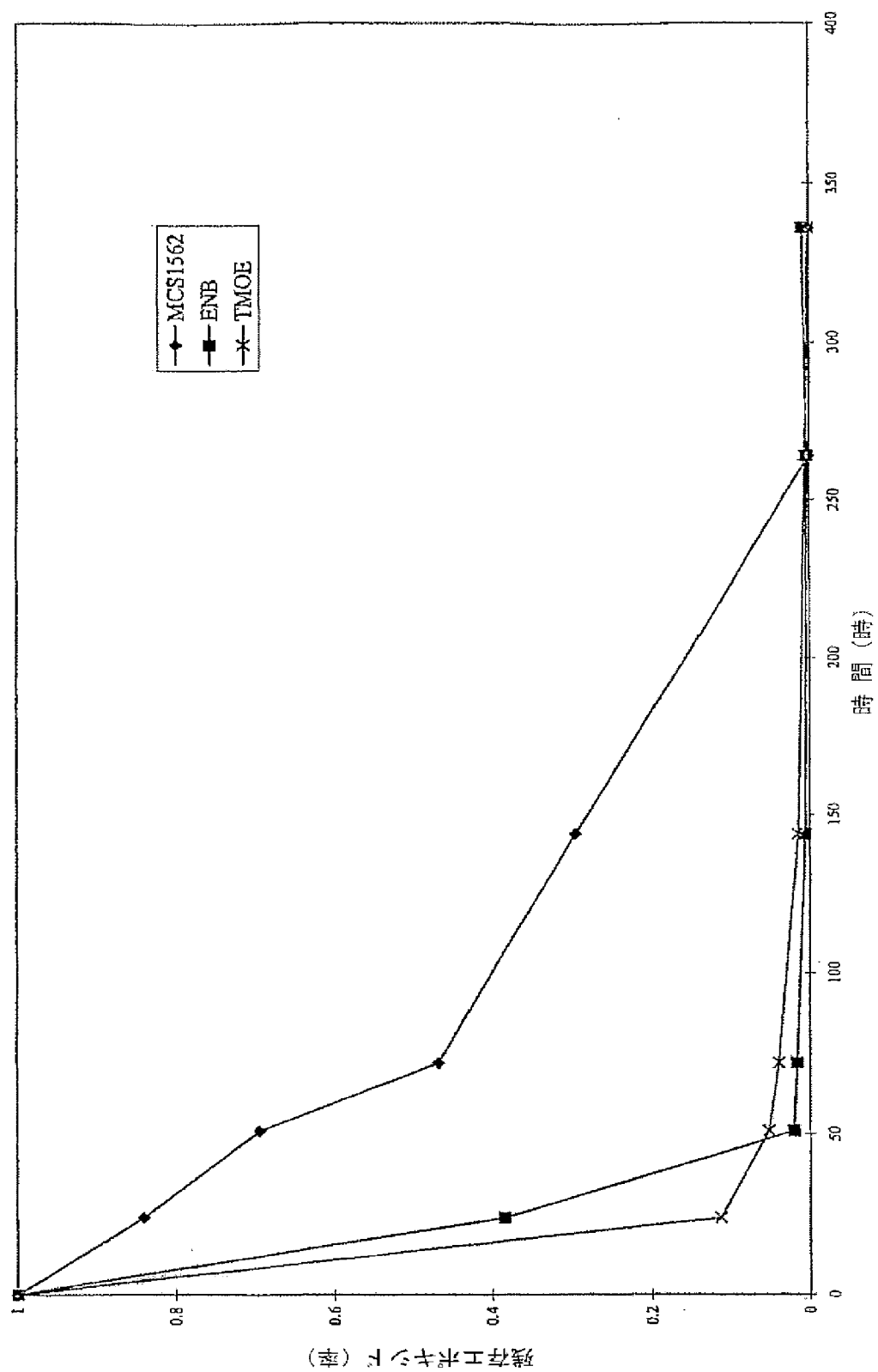


FIG. 2

【図3】

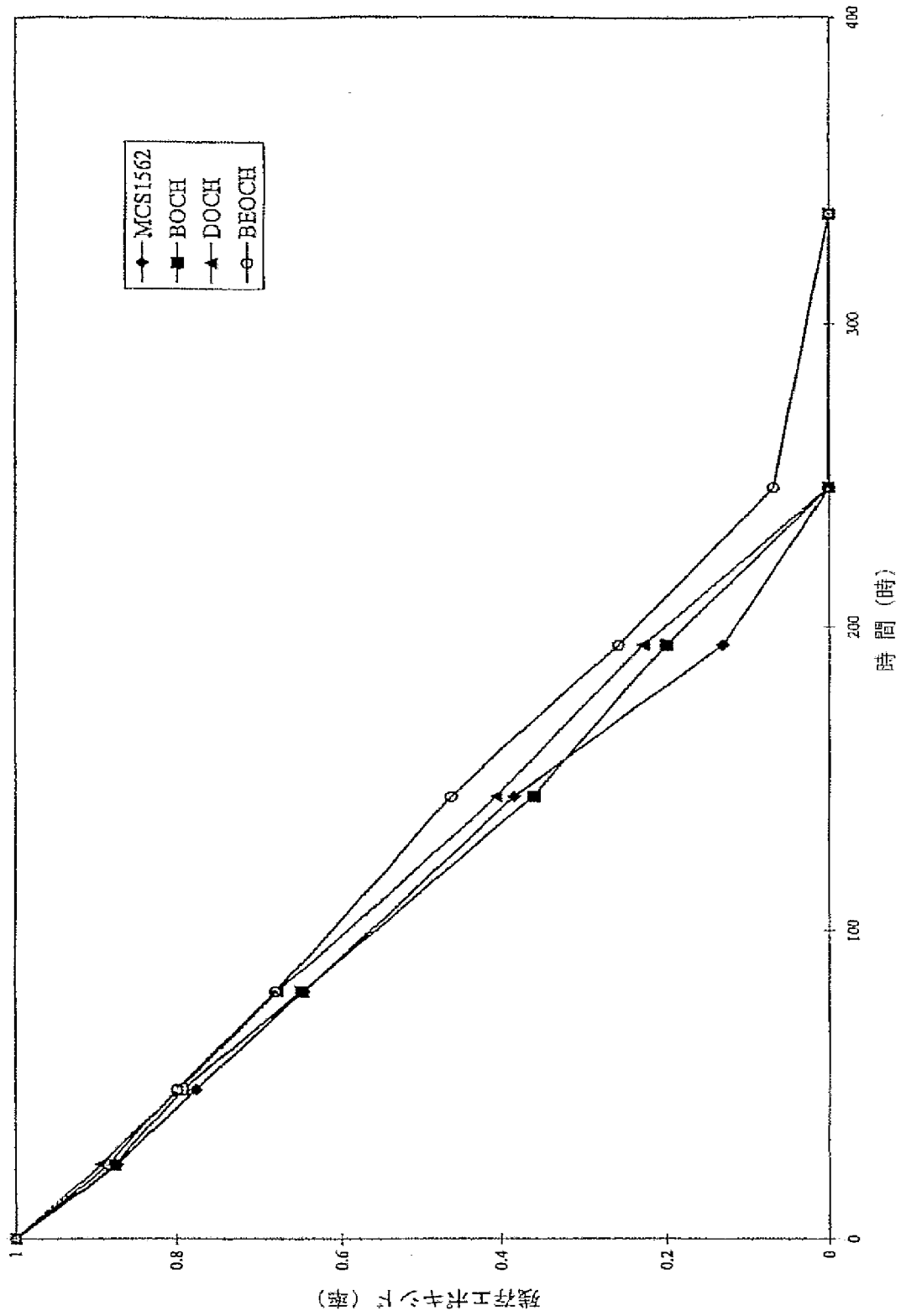


FIG. 3



【図4】

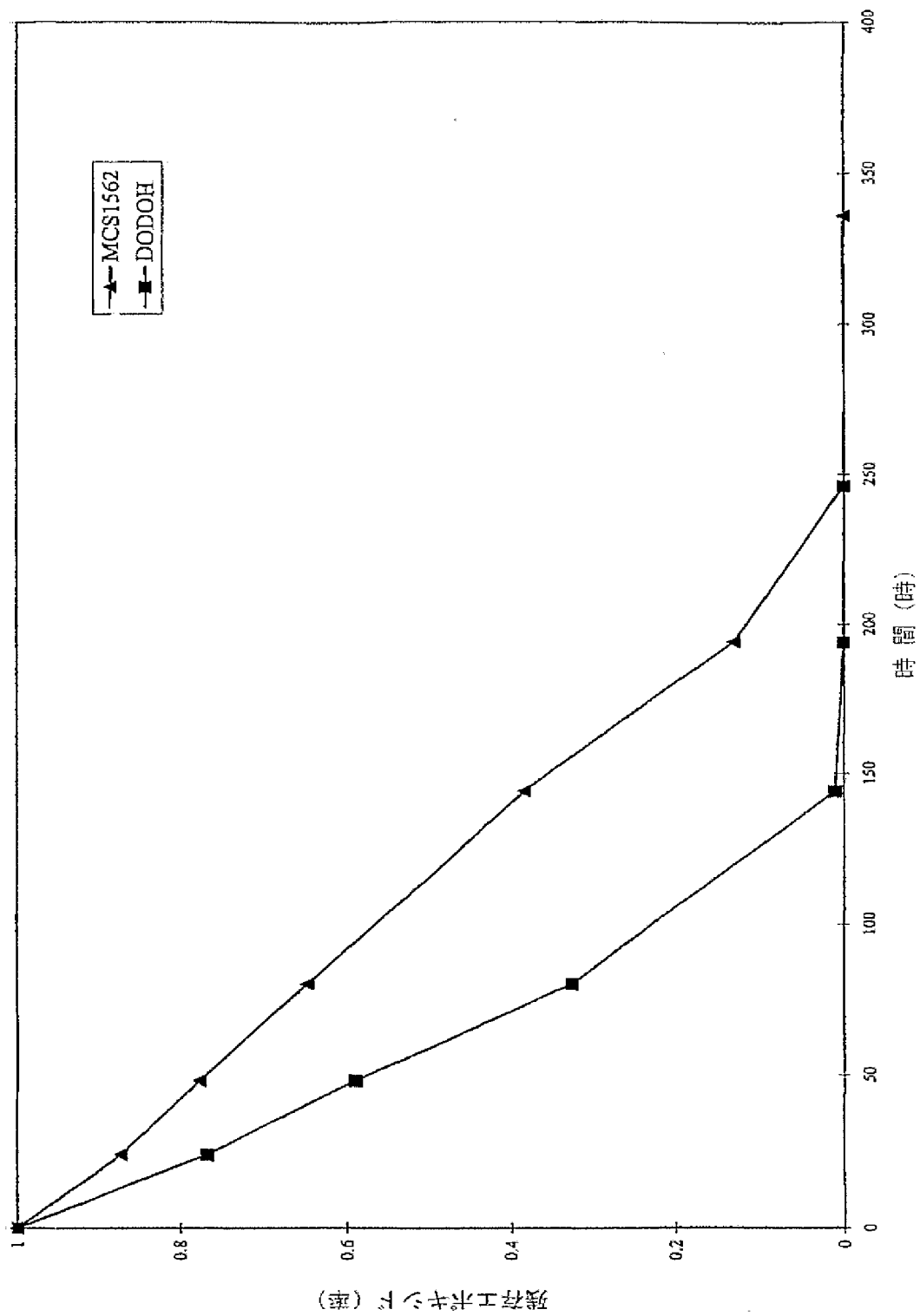


FIG. 4

【図5】

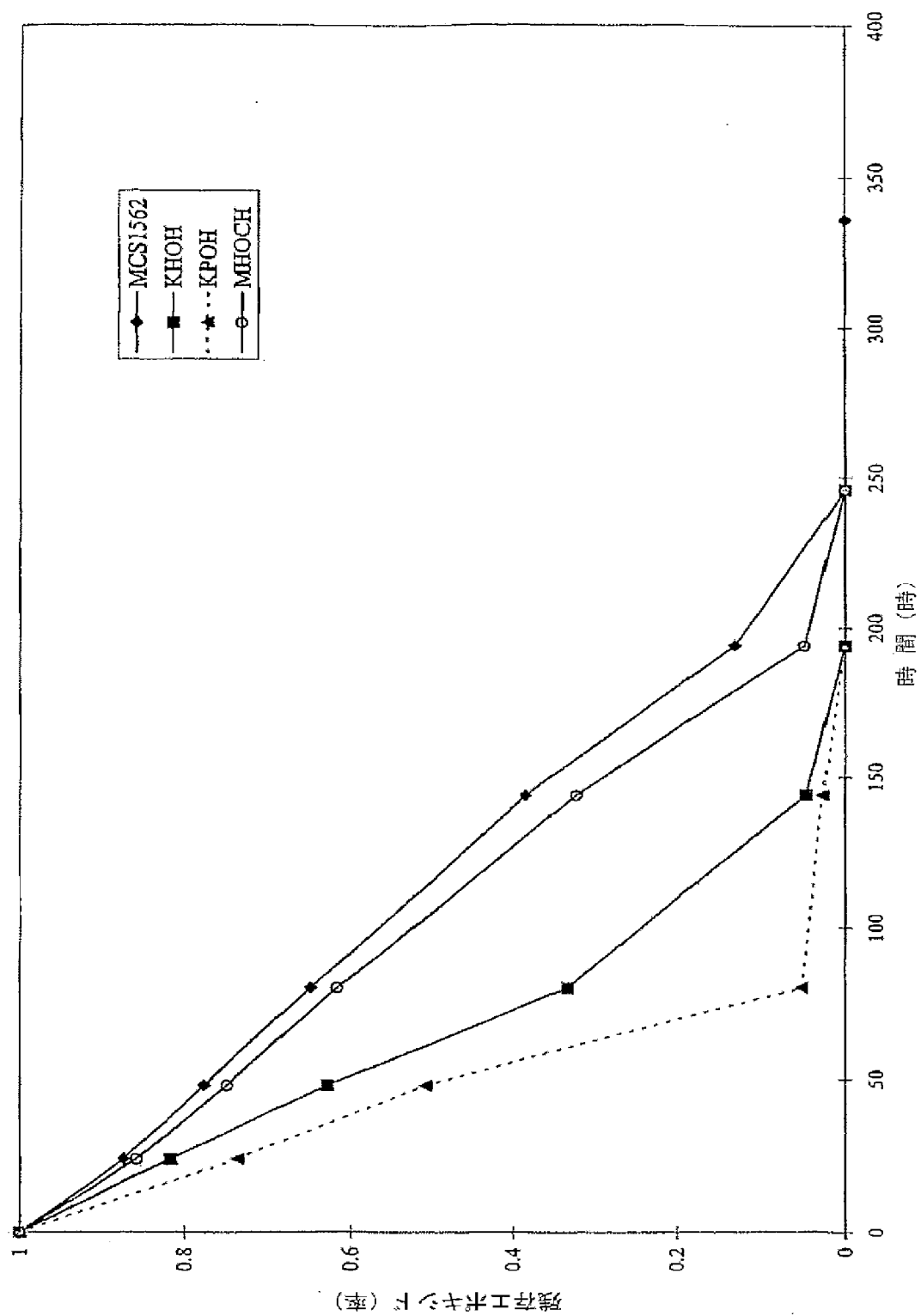


FIG. 5

【図6】

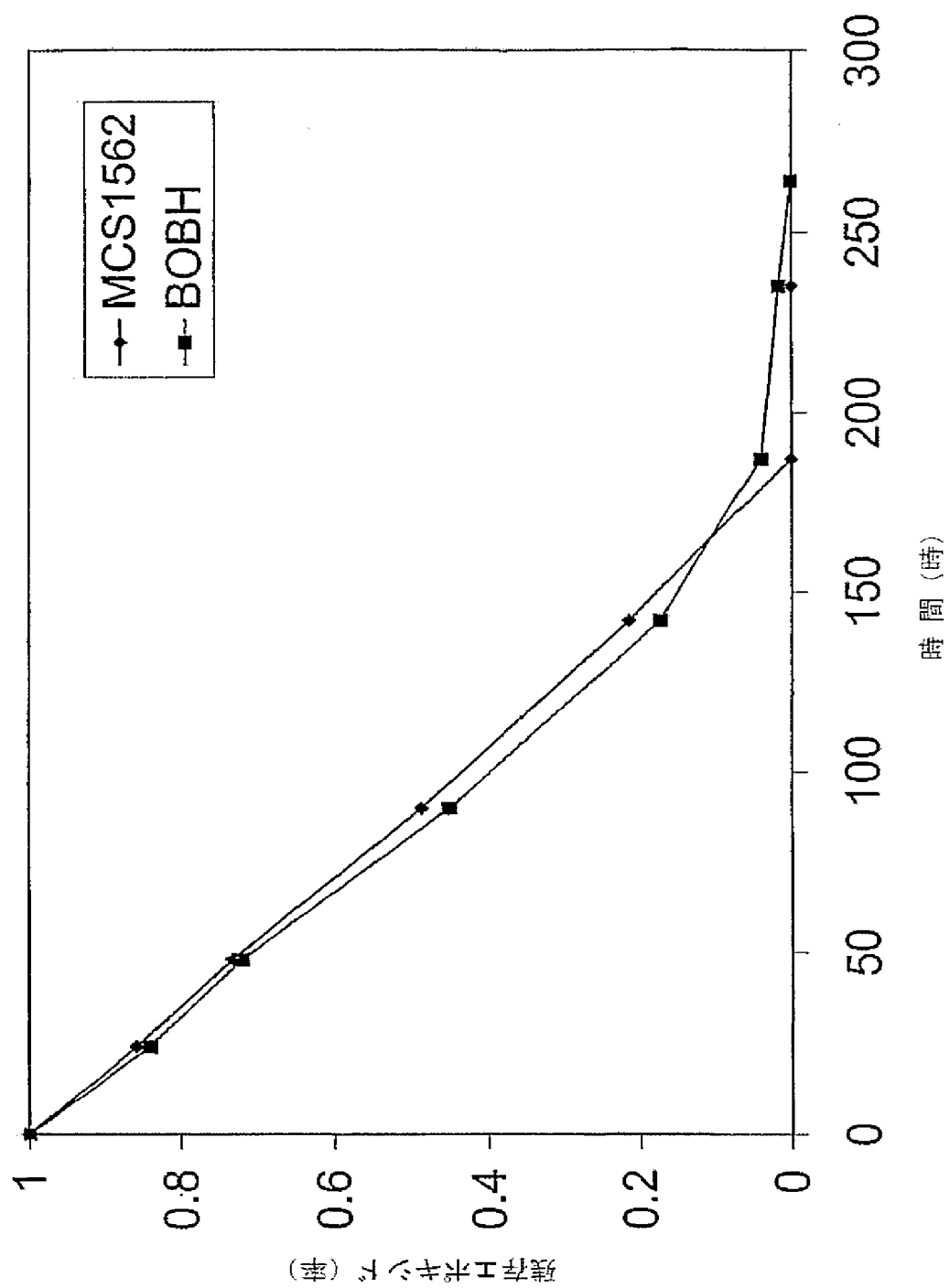


FIG. 6

【図7】

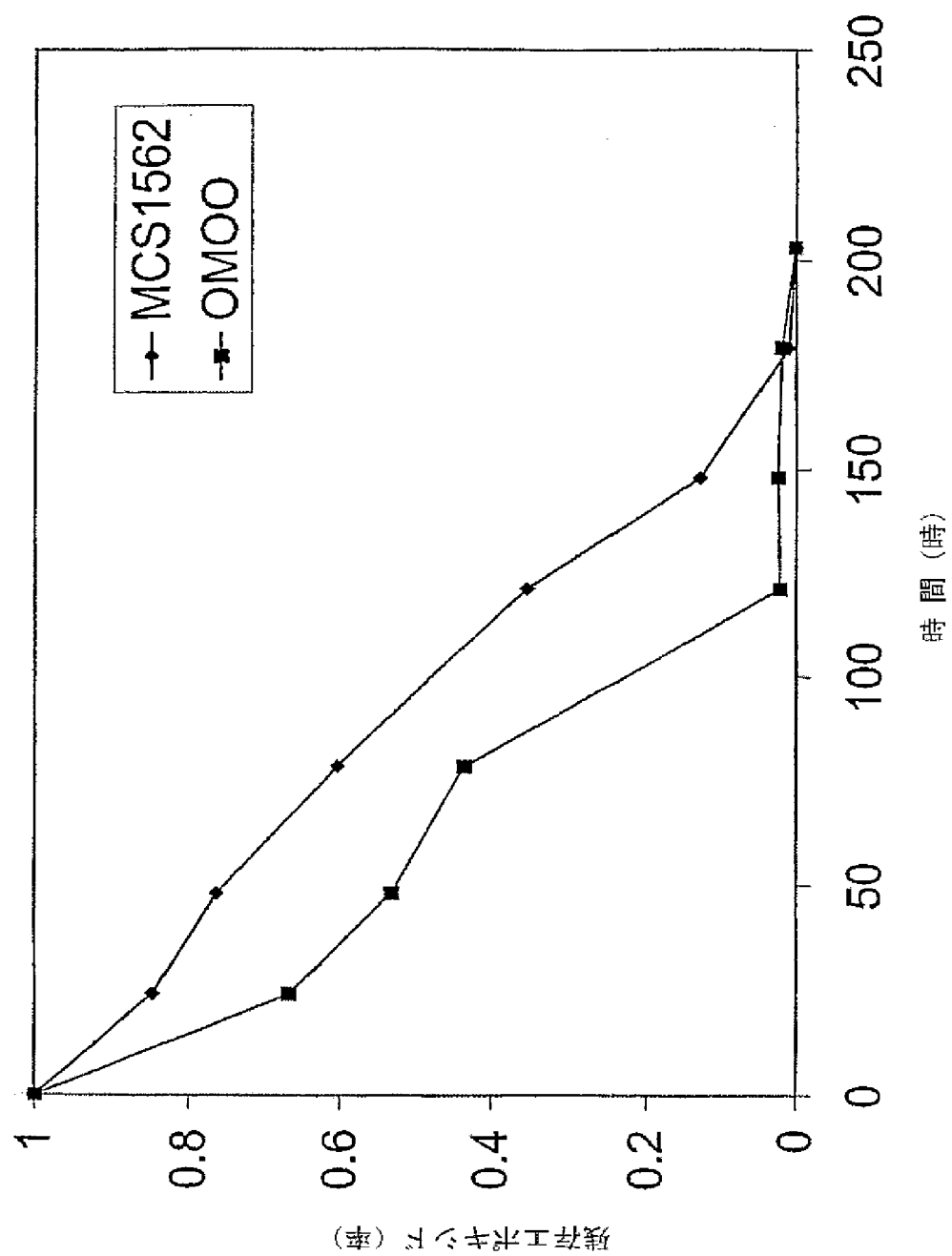


FIG. 7

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 01/14733	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C10M169/04 C10M129/18 C10M129/24 C10M129/66 C10M137/04 C10M139/04 C07D303/04 C07D303/32 C07F9/6574 //(C10M169/04,105:74,129:18,129:24,129:66,137:04,139:04), According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10M C07D C07F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	US 3 976 585 A (HERBER JOHN F ET AL) 24 August 1976 (1976-08-24) column 2, line 12 - line 59 --- US 3 941 709 A (HERBER JOHN F ET AL) 2 March 1976 (1976-03-02) column 2, line 12 - line 59 --- -/--
Y	1-6, 11-14, 31-36, 41-44, 56 7-10, 19, 21-29, 37-40, 49, 51-58
X	1, 15-18, 30, 31, 45-48, 52, 59, 62
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 November 2001	21/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2340, Tx. 31 851 eport, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rotsaert, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 01/14733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10N30:12, C10N40:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 717 098 A (NIPPON OIL CO LTD) 19 June 1996 (1996-06-19) page 15, line 4 - line 51 page 16, line 13	1, 15, 20
Y	WO 00 22071 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 20 April 2000 (2000-04-20)  page 5, paragraph 2 page 7, paragraph 4	7-10, 19, 21-29, 37-40, 49, 51-58
A	US 3 487 020 A (PEELER ROBERT L ET AL) 30 December 1969 (1969-12-30) the whole document	1-62

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2001

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5016 Patentkan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

1

Form PGT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 2 of 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 01/14733

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CARL R. JOHNSON AND GERARD A. DUTRA: "Reactions of Lithium Diorganocuprates(I) with Tosylates. I. Synthetic aspects" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 95, no. 23, 1973, pages 7777-7782, XP002182749 page 7782, column 2, paragraph 2 -----	61
X	MARCO CHINI ET.AL.: "Regiochemical Control of the Ring-Opening of 1,2-Epoxides by Means of Chelating Process. 2. Synthesis and Reactions of the cis- and Trans Oxides of 4-(Benzyloxy)methylcyclohexene, 3-cyclohexenemethanol, and Methyl 3-cyclohexenecarboxylate" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 57, no. 5, 1992, pages 1405-1412, XP002182750 page 1410, column 2, paragraph 2 -----	61

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/14733

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3976585	A	24-08-1976	AU 7941775 A	30-09-1976
			BE 827079 A1	24-09-1975
			CA 1035756 A1	01-08-1978
			CH 597338 A5	31-03-1978
			DE 2512890 A1	09-10-1975
			ES 435858 A1	16-12-1976
			FR 2265851 A1	24-10-1975
			GB 1489489 A	19-10-1977
			IL 46904 A	15-06-1978
			IT 1034511 B	10-10-1979
			JP 1165698 C	26-08-1983
			JP 50133178 A	22-10-1975
			JP 57056957 B	02-12-1982
			NL 7503401 A ,B,	29-09-1975
US 3941709	A	02-03-1976	AU 7941575 A	30-09-1976
			BE 827081 A1	24-09-1975
			CA 1045624 A1	02-01-1979
			CH 615945 A5	29-02-1980
			DE 2512891 A1	09-10-1975
			ES 435861 A1	16-12-1976
			FR 2265850 A1	24-10-1975
			GB 1479410 A	13-07-1977
			IL 46901 A	10-03-1978
			IT 1034514 B	10-10-1979
			JP 1165701 C	08-09-1983
			JP 50134990 A	25-10-1975
			JP 57056959 B	02-12-1982
			NL 7503404 A ,B,	29-09-1975
EP 0717098	A	19-06-1996	JP 8157845 A	18-06-1996
			JP 8188786 A	23-07-1996
			JP 8188787 A	23-07-1996
			BR 9505745 A	23-12-1997
			CA 2164497 A1	13-06-1996
			EP 0717098 A2	19-06-1996
			KR 190499 B1	01-06-1999
			US 5711895 A	27-01-1998
			US 5817251 A	06-10-1998
WO 0022071	A	20-04-2000	EP 1123366 A1	16-08-2001
			WO 0022071 A1	20-04-2000
US 3487020	A	30-12-1969	DE 1644872 A1	29-04-1971
			FR 1535145 A	
			GB 1153546 A	29-05-1969

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)



## フロントページの続き

(5f) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	Z
C 1 0 M 105/74		C 1 0 M 105/74	
129/18		129/18	
129/24		129/24	
137/04		137/04	
139/04		139/04	
// C 1 0 N 30:00		C 1 0 N 30:00	C
30:08		30:08	
40:08		40:08	
40:30		40:30	

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 ジヤン, ジンゲン

アメリカ合衆国、ミズーリ・63141、セント・ルイス、ブレイクウォーター・ウェイ・1153

(72) 発明者 ウルフ, テリー・シー

アメリカ合衆国、ミズーリ・63132、オリベツティ、ツウ・ブラックプール・レイン

Fターム(参考) 4C04B AA04 AA05 BB01 BC01 BC05  
BC07 CC01 UU10 XX01  
4H104 BB09C BH03A BH03C BJ03C  
LA04 LA13 PA05 PA20

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成20年5月1日(2008.5.1)

【公表番号】特表2003-532784(P2003-532784A)

【公表日】平成15年11月5日(2003.11.5)

【出願番号】特願2001-582471(P2001-582471)

【国際特許分類】

C 1 0 M 169/04	(2006.01)
C 0 7 D 303/04	(2006.01)
C 0 7 D 303/22	(2006.01)
C 0 7 D 303/24	(2006.01)
C 0 7 D 303/34	(2006.01)
C 0 9 K 3/00	(2006.01)
C 1 0 M 105/74	(2006.01)
C 1 0 M 129/18	(2006.01)
C 1 0 M 129/24	(2006.01)
C 1 0 M 137/04	(2006.01)
C 1 0 M 139/04	(2006.01)
C 1 0 N 30/00	(2006.01)
C 1 0 N 30/08	(2006.01)
C 1 0 N 40/08	(2006.01)
C 1 0 N 40/30	(2006.01)

【F I】

C 1 0 M 169/04	
C 0 7 D 303/04	
C 0 7 D 303/22	
C 0 7 D 303/24	
C 0 7 D 303/34	
C 0 9 K 3/00	Z
C 1 0 M 105/74	
C 1 0 M 129/18	
C 1 0 M 129/24	
C 1 0 M 137/04	
C 1 0 M 139/04	
C 1 0 N 30:00	C
C 1 0 N 30:08	
C 1 0 N 40:08	
C 1 0 N 40:30	

【手続補正書】

【提出日】平成20年3月12日(2008.3.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

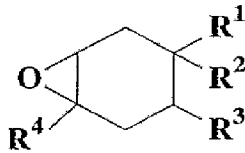
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) リン酸エステルからなる基材および (b) 少なくとも1つの酸捕捉剤を含む、使用中カルボン酸の生成レベルが低い機能性流体組成物であって、前記酸

捕捉剤が

(i) 式：

【化1】

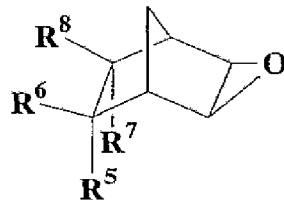


(I)

を有するエポキシド、

(ii) 式：

【化2】



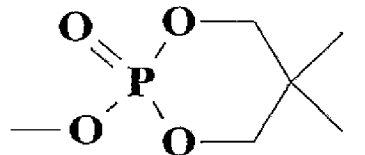
(II)

を有するエポキシド、または

(iii) その混合物

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  および  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R^4$  は H または  $-CH_3$  から選択され； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  または  $R^8$  は独立して H、 $-(CH_2)_n-R$  および  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R$  は H、直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

【化3】



または  $-Si-(OR^{1,1})_3$  から選択され； $R^{1,2}$  は直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基および  $C_{7-12}$  アリールアルキル基から選択され； $n$  は 1～4 の整数であり； $R^9$  は  $C_{2-6}$  アルキレン基であり； $R^{10}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基であり； $R^{1,1}$  は  $C_{1-8}$  アルキル基であり； $R^{1,2}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基である）から選択される、前記組成物。

【請求項2】 酸捕捉剤が式 (I) を有するエポキシドである請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項3】  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個が  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項4】  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第3項に記載の組成物。

【請求項5】  $R$  が直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールア

ルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$  から選択される請求の範囲第4項に記載の組成物。

【請求項6】  $n$  が1である請求の範囲第5項に記載の組成物。

【請求項7】  $R^1$  および  $R^2$  が  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項8】  $R^1$  および  $R^2$  が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第7項に記載の組成物。

【請求項9】  $R$  が直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$  から選択される請求の範囲第8項に記載の組成物。

【請求項10】  $n$  が1である請求の範囲第9項に記載の組成物。

【請求項11】  $R^1$  および  $R^3$  が  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項12】  $R^1$  および  $R^3$  が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第11項に記載の組成物。

【請求項13】  $n$  が1である請求の範囲第12項に記載の組成物。

【請求項14】  $R^4$  がHである請求の範囲第2項に記載の組成物。

【請求項15】 酸捕捉剤が式(11)を有するエポキシドである請求の範囲第1項に記載の組成物。

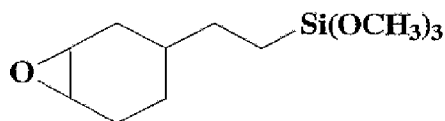
【請求項16】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の1個が  $-C(O)-R^{12}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第15項に記載の組成物。

【請求項17】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の1個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第16項に記載の組成物。

【請求項18】  $n$  が1である請求の範囲第17項に記載の組成物。

【請求項19】 酸捕捉剤が

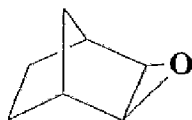
【化4】



である請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項20】 酸捕捉剤が

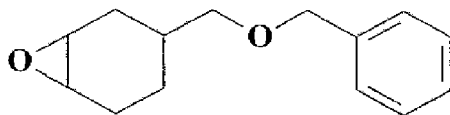
【化5】



である請求の範囲第15項に記載の組成物。

【請求項21】 酸捕捉剤が

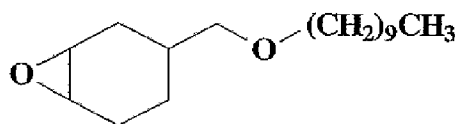
【化6】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項22】 酸捕捉剤が

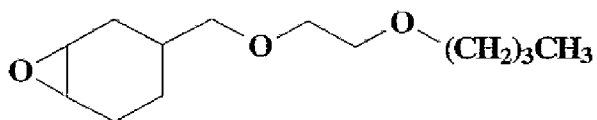
【化7】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項 23】 酸捕捉剤が

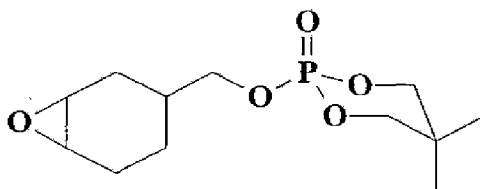
【化 8】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項 24】 酸捕捉剤が

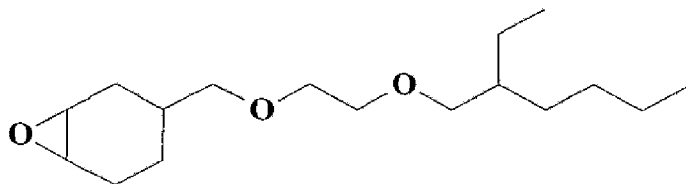
【化 9】



である請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項 25】 酸捕捉剤が

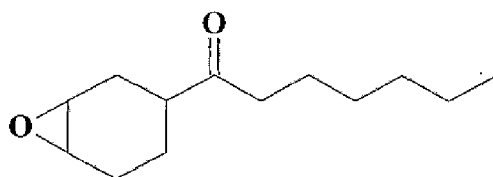
【化 10】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項 26】 酸捕捉剤が

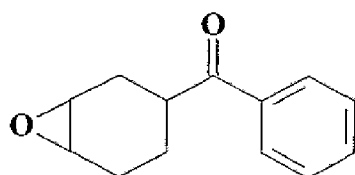
【化 1 1】



である請求の範囲第 3 項に記載の組成物。

【請求項 27】 酸捕捉剤が

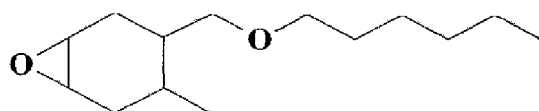
【化 1 2】



である請求の範囲第3項に記載の組成物。

【請求項28】 酸捕捉剤が

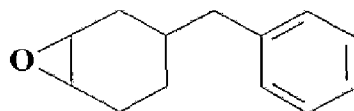
【化13】



である請求の範囲第13項に記載の組成物。

【請求項29】 酸捕捉剤が

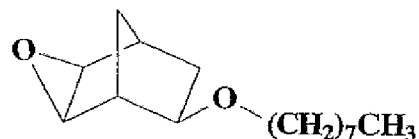
【化14】



である請求の範囲第6項に記載の組成物。

【請求項30】 酸捕捉剤が

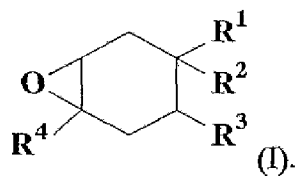
【化15】



である請求の範囲第18項に記載の組成物。

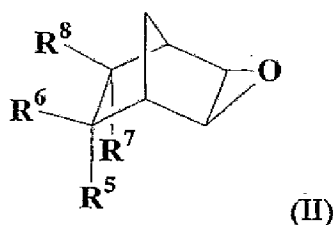
【請求項31】 (a) リン酸エステルからなる基材および (b) 少なくとも1つの酸捕捉剤を含む機能性液体の使用、カルボン酸の生成を低減させる方法であって、前記機能性液体中に式：

【化16】



を有するエポキシド、式：

【化17】

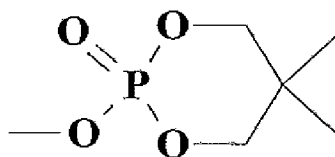


(II)

を有するエポキシド、またはその混合物

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は独立して  $H$ 、 $-(CH_2)_n-R$  および  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R^4$  は  $H$  または  $-CH_3$  から選択され； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  または  $R^8$  は独立して  $H$ 、 $-(CH_2)_n-R$  および  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の 1 個または 2 個は  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  であり； $R$  は  $H$ 、直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

【化 18】



または  $-Si-(OR^{1,1})_3$  から選択され； $R^{1,2}$  は直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基または  $C_{7-12}$  アリールアルキル基であり； $n$  は 1～4 の整数であり； $R^9$  は  $C_{2-6}$  アルキレン基であり； $R^{10}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基であり； $R^{1,1}$  は  $C_{1-8}$  アルキル基であり； $R^{1,2}$  は  $C_{1-12}$  アルキル基である)

から選択される少なくとも 1 つの酸捕捉剤を混合することを含む、前記方法。

【請求項 32】 酸捕捉剤が式 (I) を有するエポキシドである請求の範囲第 31 項に記載の方法。

【請求項 33】  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個が  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 32 項に記載の方法。

【請求項 34】  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の 1 個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 33 項に記載の方法。

【請求項 35】  $R$  が直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$  から選択される請求の範囲第 34 項に記載の方法。

【請求項 36】  $n$  が 1 である請求の範囲第 35 項に記載の方法。

【請求項 37】  $R^1$  および  $R^2$  が  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 32 項に記載の方法。

【請求項 38】  $R^1$  および  $R^2$  が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 37 項に記載の方法。

【請求項 39】  $R$  が直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基、 $C_{7-12}$  アリールアルキル基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$  から選択される請求の範囲第 38 項に記載の方法。

【請求項 40】  $n$  が 1 である請求の範囲第 39 項に記載の方法。

【請求項 41】  $R^1$  および  $R^3$  が  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 32 項に記載の方法。

【請求項 42】  $R^1$  および  $R^3$  が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 41 項に

記載の方法。

【請求項 4 3】  $n$  が 1 である請求の範囲第 4 2 項に記載の方法。

【請求項 4 4】  $R^4$  が H である請求の範囲第 3 2 項に記載の方法。

【請求項 4 5】 酸捕捉剤が式 (I I) を有するエポキシドである請求の範囲第 3 1 項に記載の方法。

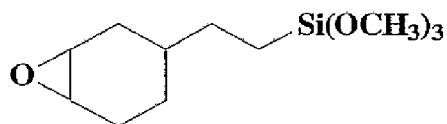
【請求項 4 6】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の 1 個が  $-C(O)-R^{1,2}$  または  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 4 5 項に記載の方法。

【請求項 4 7】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の 1 個が  $-(CH_2)_n-R$  である請求の範囲第 4 6 項に記載の方法。

【請求項 4 8】  $n$  が 1 である請求の範囲第 4 7 項に記載の方法。

【請求項 4 9】 酸捕捉剤が

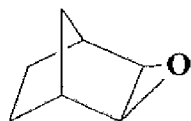
【化 1 9】



である請求の範囲第 3 1 項に記載の方法。

【請求項 5 0】 酸捕捉剤が

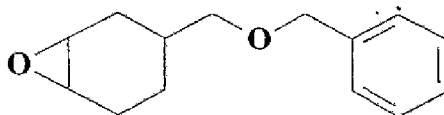
【化 2 0】



である請求の範囲第 4 5 項に記載の方法。

【請求項 5 1】 酸捕捉剤が

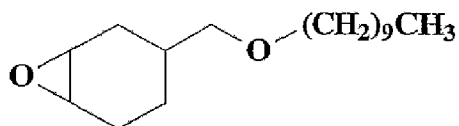
【化 2 1】



である請求の範囲第 3 6 項に記載の方法。

【請求項 5 2】 酸捕捉剤が

【化 2 2】

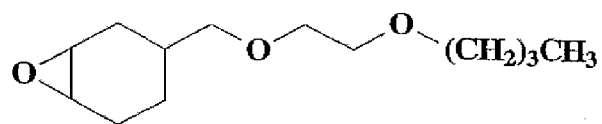


である請求の範囲第 3 6 項に記載の方法。

【請求項 5 3】 酸捕捉剤が

【化 2 3】

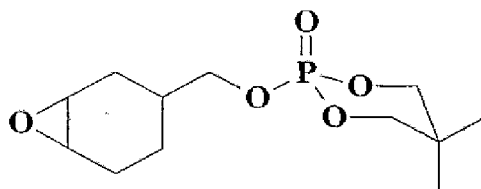




である請求の範囲第 3 6 項に記載の方法。

【請求項 5 4】 酸捕捉剤が

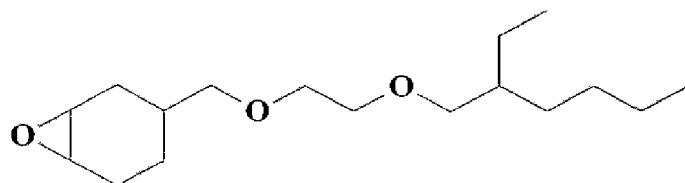
【化 2 4】



である請求の範囲第 3 1 項に記載の方法。

【請求項 5 5】 酸捕捉剤が

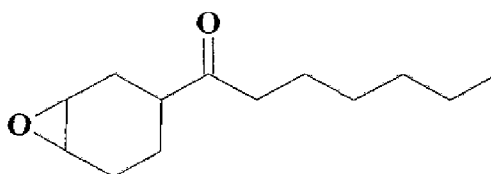
【化 2 5】



である請求の範囲第 3 6 項に記載の方法。

【請求項 5 6】 酸捕捉剤が

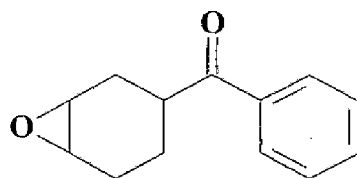
【化 2 6】



である請求の範囲第 3 3 項に記載の方法。

【請求項 5 7】 酸捕捉剤が

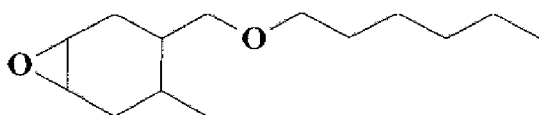
【化 2 7】



である請求の範囲第 3 3 項に記載の方法。

【請求項 5 8】 酸捕捉剤が

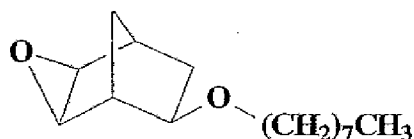
【化 2 8】



である請求の範囲第43項に記載の方法。

【請求項59】 酸捕捉剤が

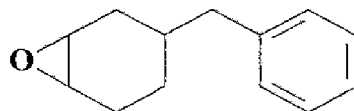
【化29】



である請求の範囲第36項に記載の方法。

【請求項60】 酸捕捉剤が

【化30】

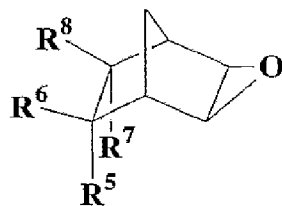


である請求の範囲第48項に記載の方法。

【請求項61】 3-ベンゾキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-デシルオキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(2-n-ブトキシエトキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(5,5-ジメチル-2-オキソ-1,3,2-ジオキサホスホリナノキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(2-エチルヘキソキシメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)-1-ヘキサノン、1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イル)-1-フェノン、4-メチル-3-ヘキソキシメチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3-(フェニルメチル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンおよび6-n-オクチルオキシメチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0]オクタンからなる群から選択される酸捕捉剤。

【請求項62】 式：

【化31】



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は独立してH、 $-(CH_2)_nR$  および  $-C(O)-R^{1,2}$  から選択され、ただし  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも1個は  $-(CH_2)_nR$  または  $-C(O)-R^{1,2}$  であり； $R^{1,2}$  は直鎖または分枝鎖  $C_{1-12}$  アルキル基または  $C_{7-12}$  アリールアルキル基から選択される)  
で表される酸捕捉剤。

